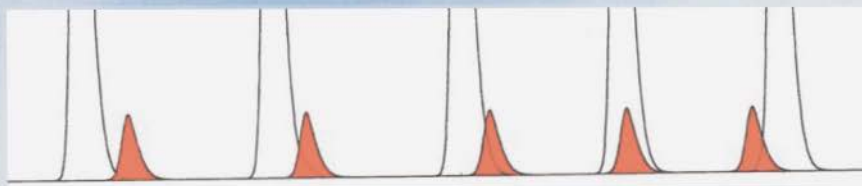


GC-Tips

Problemlösungen rund um den Gaschromatographen

Walter David

Burkhard Kusserow



Zum Buch

Bei den „GC-Tips – Problemlösungen rund um den Gaschromatographen“ haben sich die Autoren bewußt dem gesamten analytischen System gewidmet. Es ist kein Lehrbuch über die theoretischen Grundlagen der Gaschromatographie, sondern eine Sammlung erarbeiteter und bewährter Problemlösungen.

Diese betreffen den Aufbau einer Gasversorgung, die Modifikation von Gaschromatographen, beispielsweise für einen schnellen und umfassenden Lecktest, Vorschläge zur Herstellung von eigenen Kalibriergasgemischen, Lagerung von Proben und Standards, neuere automatische Probennahmetechniken und die mathematische Erzeugung von Peaks.

Aber auch solche Punkte werden behandelt, die gern als trivial angesehen und deshalb vernachlässigt werden, wie die Eignung von Septen oder die gründliche Reinigung von Mikroliterspritzen. Denn Analytik ist ein Gesamtsystem, von dem kein Teil mißachtet werden darf, wenn die Ergebnisse stimmen sollen.

Anhand von 156 Abbildungen, davon viele Chromatogramme, zeigen die Autoren, daß selbst kleine Änderungen am System bereits bedeutende Verbesserungen bewirken können. Wer bereit ist, bewährte kleine Problemlösungen auch für den Einsatz im eigenen Labor zu nutzen, hat mit diesen praxisorientierten Hinweisen aus der Tip-Reihe des Verlages einen nützlichen Helfer in der Hand.

Walter David, Burkhard Kusserow

GC-Tips

Problemlösungen rund um den
Gaschromatographen

Eine Publikation in Zusammenarbeit mit dem
Fachmagazin LABO

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen die Autoren für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Die im Buch vorgestellten Tips und Arbeitsvorschläge müssen in jedem Falle auf ihre spezielle Anwendbarkeit sowie eigene Verantwortlichkeit geprüft werden und mit den geltenden Sicherheitsvorschriften übereinstimmen. Eine Haftung, die sich aus der Anwendung dieser Tips und Arbeitsvorschläge ergibt, ist ausdrücklich ausgeschlossen.

Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier mit mineralölfreien Farben.

Alle Rechte vorbehalten, insbesondere das des öffentlichen Vortrages, der Übersetzung, der Fotokopie, der Mikroverfilmung oder der Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen, auch einzelner Teile.

© 1999

ISBN: 3-8203-0469-X

Geleitwort



Prof. Dr. W. Engewald

Der Bitte der Autoren, diesem praxisorientierten Buch das Geleitwort voranzustellen, bin ich gern nachgekommen. Die Gaschromatographie ist schließlich eine vielseitige, weitverbreitete und in vielen Laboratorien unverzichtbare Analysenmethode, deren Entwicklung stark von den Anwenderbedürfnissen geprägt wurde. Besonders in den ersten 25 Jahren – der Sturm- und Drangperiode – der Gaschromatographie wurde in den Laboratorien und Werkstätten der Gerätenutzer viel selbst gebastelt und gebaut. Nicht wenige methodisch apparative Innovationen, die heute zum selbstverständlichen Lieferumfang der Geräte- bzw. Zubehöranbieter gehören, sind aus solchen Anwenderentwicklungen hervorgegangen.

Bedingt durch die Mangelwirtschaft war in der ehemaligen DDR die Kunst des Improvisierens besonders ausgeprägt, um den niedrigeren technischen Stand in der Gerätetechnik wenigstens teilweise auszugleichen.

Inzwischen hat die gaschromatische Gerätetechnik mehrere Generationen durchlaufen und nicht zuletzt durch den konsequenten Einsatz der Mikroelektronik und Computertechnik einen technisch sehr ausgereiften Stand erreicht. Die computergesteuerten Geräte der 90er Jahre verleiten zu der irrigen Meinung, daß die GC von jedermann ganz einfach und ohne tiefere Vorkenntnisse und praktische Erfahrung betrieben werden kann.

Aber auch heute hängen Erfolg oder Mißerfolg einer Analyse oft von Faktoren ab, die leicht übersehen oder als nebensächlich betrachtet werden, wie beispielsweise Reinheit der benötigten Gase, Handhabung von Spritzen, Einbau von Kapillarsäulen, Dosiertechnik und Dosierparameter usw.

Je nach Beschaffenheit der Probe kann der erforderliche Übergang der zu bestimmenden Komponente in die Gasphase einerseits mit vielen Problemen behaftet sein, erlaubt jedoch andererseits eine methodische Vielfalt der Dosierung und spezielle Lösungen, die mit keiner anderen Variante der Chromatographie erreichbar sind. Die Integration von Schritten der Spurenanreicherung und Probenvorbereitung in die instrumentelle Analyse – wie zum Beispiel Thermodesorption, Thermoextraktion, Large-Volume-Injektion – belegen das.

Den Autoren ist daher zu danken, daß sie sich der Mühe unterzogen haben, ihre reichhaltigen, in vielen Berufsjahren an der TU Darmstadt gesammelten Erfahrungen in einem Buch zusammenzufassen. Die ausführlich besprochenen Problemlösungen und zahlreichen praktischen Tips sind weder in Publikationen noch in Lehrbüchern zu finden und werden – wenn überhaupt – auch in einschlägigen Bedienungsanleitungen oder Software-Hilfsprogrammen nur äußerst knapp behandelt.

Damit wendet sich das Buch an die Macher am Gerät und sollte besonders den Betreibern eine Hilfe sein, die als „Einkämpfer“ keinen Kollegen auf dem Fachgebiet in der Nähe haben, den sie um Rat fragen können. Generationswechsel und Personalabbau haben in vielen Bereichen dazu geführt, daß die älteren, erfahrenen Kollegen nicht mehr beruflich aktiv sind. Der neuen Betreibergeneration können die beschriebenen Tips und Tricks eine wertvolle Hilfe sein; die Lektüre des Buches sollte dazu beitragen, die Resultate kritisch zu betrachten, die Phantasie anzuregen und kreative Lösungen zu finden.

Bei den vielen Facetten der GC wird es nicht ausbleiben, daß manche Wünsche offen bleiben und der Leser einen Hinweis auf ein gerade brennendes Problem vermissen wird. Insofern sollte das Buch auch als ein Anfang betrachtet werden. Autoren und Verlag diskutieren bereits über eine Fortsetzung, in der Problemlösungen und Tips aus dem Kreis der Anwender gesammelt und vermittelt werden.

In diesem Sinne wünsche ich dem vorliegenden Buch eine gute Aufnahme und weite Verbreitung.

Prof. Dr. W. Engewald
Universität Leipzig

Vorwort der Autoren



Der Autor
Dipl.-Ing. Walter David



Der Autor
Dipl.-Ing. Burkhard Kusserow

Die Gaschromatographie ist nicht nur für uns ein nahezu unverzichtbares analytisches System. Denn kaum ein anderes analytisches Verfahren bietet für weitsiedende Vielkomponenten-Gemische diese hohe Trennkraft. Kann also ein neu gekauftes Gerät sofort erfolgreich eingesetzt werden? Die Antwort liegt nahe: Es geht nicht immer! Zu unterschiedlich sind die Anforderungen, als daß ein Gerät – vom Lager geholt – diese sofort bewältigen könnte. Solche Anforderungen entstehen immer durch die Eigenschaften der Probe. Leichtflüchtige Substanzen, hochsiedende Wachse – oder ein Gemisch aus beiden –, Wasserproben mit Lösemittelresten, klebrige oder polymerisierende Substanzen – die Bandbreite ist enorm. Und dabei sollen die Geräte automatisch laufen, reproduzierbare Werte liefern und diese sollen selbstverständlich auch richtig sein.

Das mag im ersten Moment sehr schwierig erscheinen, erwies sich aber in den meisten Fällen der uns betreffenden Anforderungen als machbar. Auf der Basis der handelsüblichen GC-Geräte genügten manchmal schon einfache Änderungen, um zum analytischen Erfolg zu gelangen.

Natürlich erfordern solche technische Umbauten einen gewissen Zeitaufwand und ein Blick in die Fachbücher ist dabei immer hilfreich. Denn viele gute Ideen wurden bereits in den alten Büchern beschrieben, man muß sie nur mit den heutigen, verbesserten Mitteln wieder nutzen.

An dieser Stelle möchten wir der früheren und jetzigen Institutsleitung des Fachbereiches Chemische Technologie der TU Darmstadt und den direkten Vorgesetzten für die vielfältigen Möglichkeiten bei der Geräte-Entwicklung danken. Denn ohne die Freiheit, auch weniger bekannte Methoden testen zu können, wäre manche Entwicklung nicht realisierbar gewesen. Denn als Forderung an die Analytik aus den umfangreichen Untersuchungen zu reaktionskinetischen Fragestellungen ergaben sich exzellente quantitative Genauigkeit unabhängig von der aktuellen Probe, eine hohe Frequenz bei der Probenahme, verbunden mit der stabilen Arbeitsweise einer Prozeßanalytik.

Als eine der Lösungen ergab sich daraus für uns die weiterentwickelte Form der ventillosen Probenaufgabe nach Deans mit der vorgeschalteten Verdampfungskammer. Realisiert und anwendbar auf der Basis jedes handelsüblichen Labor-GC! Geräteanpassungen und -umbauten sind für uns eher als normale Tätigkeit einzustufen, anstatt die Ausnahme zu bilden. Viele dieser in der täglichen Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und Problemlösungen stellen wir in diesem Buch vor. Manche erscheinen ziemlich unbedeutend – wie der geänderte Septenhalter –, verbessern aber die Funktion enorm. Nicht alle diese Lösungen wurden von uns entwickelt, daher möchten wir uns ebenso bei allen bedanken, die uns ihre bewährten Applikationen für dieses Buch zur Verfügung gestellt haben.

„Wir wußten nicht, daß GC so einfach sein kann!“ Dieser Werbeaussage eines früheren Herstellers von Gaschromatographen müssen wir leider widersprechen. Die GC ist keine einfache Technik, sondern ein komplexes System, in dem man viel falsch machen kann. Erarbeitet man sich jedoch seine eigenen kleinen Problemlösungen, behält diese Technik lange ihre Faszination. Diese kleineren und größeren Tips haben sich bei uns in der täglichen Arbeit bewährt, deshalb haben wir sie aufgeschrieben. Wir hoffen, daß diese auch für Sie nützlich und hilfreich sind.

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort Prof. Engewald	3
Vorwort der Autoren	5

Kapitel 1 – Gase und Gasversorgung

3 % Verlust – viel oder wenig?	15
Rohre aus Kupfer oder Edelstahl?	16
Verlegen von 1/8-Zoll-Rohren	17
Know-how rund ums Rohr	18
Montieren von Klemmring-Rohrverschraubungen	18
Spülen einer neuen Gasversorgung	20
Ausspülen von Gasresten	21
Auswirkungen von Verunreinigungen	22
Weitere Quellen von Verunreinigungen	23
Gas-Auswahl – mal anders!	23
Gasgeneratoren	24
– Wasserstoffgeneratoren	24
– Stickstoffgeneratoren	26
– Nullluftgeneratoren	26
Gasnachreinigungssysteme	28

Kapitel 2 – Lecktest und Gasflaschenwechsel

Der übliche Lecksucher	30
Der hörende Lecksucher	30

Der umfassende Lecktest	31
Das Stoppuhr-Leck	32
Wechsel von Gasflaschen	33
Gasflaschenwechsel anzeigen lassen	33
Unfälle mit Gasen	34

Kapitel 3 – Gasregelung für den GC

Druckregelung	36
– Elektronische Druckregelung	38
GC mit Druckregler nachrüsten	39
– Mechanische Regler mit Metallmembran	39
– Mechanische Regler mit Prallplatte	40
– Elektronische Regler	41
Metallmembranen für Gasdruckregler	42
Eigenbau-Gasmodul mit Quetschkapillare	43

Kapitel 4 – Injektoren und Liner

Aufgabe großer Probevolumina	46
– On-Column-Aufgabe	46
– Das Loop-Type-Interface	48
Temperaturprogrammierbarer Injektor	52
– PTV-Solvent-Split-Injektion	53
– PTV-Splitless-Injektion	54
– Anwendung: In-Vial-Extraktion	55
– Beispiel: Extraktion von Triazinen	55
Injektorliner	58
– Einbauen im Injektorliner	58
– Fritten im Injektorliner	59
– Glas- oder Quarzwolle im Injektorliner	59
Metamorphose einer Heizpatrone zum Injektor	61
Der selbstgebaute On-Column-Injektor	62

Kapitel 5 – Aufgabebände, Split und störende Tropfen

Die Probe braucht Platz	65
Packen eines Injektorliners mit Partikelmaterialien	66

Gepackte Vorsäule	67
Einfluß der Aufgabebande auf die Trennung	70
Den Splitpunkt suchen	72
Einstichtiefe im Injektor	74
Sandwich-Injektion	75
Nachrüstbare Splitkontrolle	77
Die Splitfackel	78
Der störende Tropfen – I. Teil	79
Der störende Tropfen – II. Teil	80

Kapitel 6 – GC-Ofen und Anschlußtechnik

Was der GC-Hersteller nicht wußte	82
– Die Heizspirale wird länger und länger	82
– Kupferanschlüsse und Hitze	82
Heute bleibt der Ofen kalt	83
Arktische Kälte im Ofen	84
– Alter GC mit Regelung ab 0 °C	84
– CO ₂ -Kühlung	84
– Kühlung mit Flüssigstickstoff	86
Adapterprobleme	87
– Manometer	87
– Kapillarverschraubung	88
Standardisierte Kapillaranschlüsse	89
– nach Max-Planck-Institut für Kohlenforschung	90
– nach Siemens-Prinzip	92
– nach Institut für Chromatographie	92
Vorteile der Schreibtischmontage	93
Welche Kapillare ist im Ofen?	94
Schreibtisch mit Stickstoffanschluß	95

Kapitel 7 – Bessere Trennungen und bewegte Peaks

Lösen von Trennproblemen	96
Polare Phase für polare Analyten?	97
Trennsäule mit einstellbarer Selektivität	98

Versteckte Peaks	101
Geschobene Peaks	102
Sekunden-Chromatographie	104
Mut zum Kürzen – aber vorsichtig!	106
Umgerechnete Methoden	107
Rechnergestützte Optimierung	109
Restriktion ändert Trennverhalten	112
Trennkapillare im Wasserbad	113
Peaks spazieren tragen	114
Peaks fangen	115
Lagern von GC-Kapillaren	116

Kapitel 8 – Detektoren und eher unbekannte Probleme

Neues Brenngas für den FID	119
Kalter FID	120
Isolierhauben für Injektoren und Detektoren	121
Diskriminierung auch im FID	122
Selbstgebaute FID-Düse	123
Trennsäule zu hoch im FID	124
Wenn der FID duscht	125
Nachrüstbare GC-Detektoren	126
WLD für Kapillargaschromatographie	127
Ein Meßwert für zwei Konzentrationen	129

Kapitel 9 – Probenahme und Online-Techniken

Dosiertechnik nach Deans	132
Erst verdampfen und homogenisieren	135
Probenahme aus Unterdruckbehältern	139
Probenahme mit Spritze	140
Probenahme mit schnellem Gefäß	141
Serielle Komponentenfallen	142

Kapitel 10 – Datenaufnahme, Kabelwege und Störungen

Wieviel Bit braucht ein A/D-Wandler?	143
Welche Abtastrate braucht ein A/D-Wandler?	144

Die leidige Schnittstelle	145
Das Buch zur Schnittstelle	146
Selbstgestrickte Netzwerke	146
Peakgenerator zum Leitungstest	148
Monitore verschalten – I. Teil	149
Monitore verschalten – II. Teil	150
Regler mit störenden Kontakten	151
Basislinienstörungen aus dem Stromnetz	152
Wenn die Isolierung tropft	153
Bezeichnung von Magnetventilen	154

Kapitel 11 – Peaks, nur mathematisch erzeugt!

Synthetische Peaks	156
– Fehler durch Integration überlagerter Peaks	157
– Peakformen in der Gaschromatographie	158
– Kann man überlagerte Peaks „auseinander“ rechnen?	159

Kapitel 12 – Herstellung und Lagerung von Standards und Proben

Aufbewahrung von Proben	161
Dichtscheiben für Probengefäße	163
Nicht lagern – messen!	166
Quantitative Gasgemische selbst herstellen	166
Qualitative Gasgemische selbst herstellen	167
– Kontinuierlich strömendes Prüfgas	167
– Mischung von Hexan mit Methan	168
– Dauerhaftes Mehrkomponentengemisch in einer Flasche	169
Kontinuierliches Zumischen von Standards	169
– Der diskontinuierliche Sättiger	169
– Der kontinuierliche Sättiger	170
– Der absolut arbeitende Spritzendosierer	171
Chemische Konverter	171
Gasentwicklungszellen	173

Kapitel 13 – Wichtige Hilfsmittel, Septen, Spritzen und deren Reinigung

Injektionsspritzen	174
– Gasdichte Spritzen	174
– Flüssigkeitsdichte Spritzen	175
– Injektionsspritzen mit Nadeldosierung	175
– Injektionsspritzen mit Dosierung aus dem Glaskörper	177
– On-Column-Spritzen	178
Reinigen von Mikroliterspritzen	178
Injektionssepten	183
– Septenlebensdauer	183
– Nadeltyp	185
– Treffergenauigkeit	185
– Mehrschichtsepten	186
– PTFE-beschichtete Septen	186
Eigene Septenproduktion	186
Septen präzise zylindrisch bohren	187
Ein einfacher Septumlecktester	188
Graphitdichtungen selbstgemacht	189

Kapitel 14 – Tips, Tricks und Werkzeuge

Konstruktive Tips zu Heizblöcken	191
Was ist beim Einbau von Heizpatronen zu beachten?	192
Halbe Spannung heizt auch!	193
Flächenheizung	193
Beheizung für dünne Probenleitungen	194
Der Kühlfalle auf den Zahn gefühlt	195
Kompressorlose Kälte	196
Kühlen mit Preßluft	197
Isoliermaterial für Gaschromatographen	198
Ausgenutzte Kerbwirkung	198
Schneidzange für Metallkapillaren	200
Kleine Tips in geraffter Form	200
– Markierung für Glasgeräte	200

– Sensoren für den Eigenbau	200
– Polieren von Elektroden	200
– Buch vom Kleber	201
– Steuern, Regeln, Automatisieren	201
– Heizen auf engem Raum	202
– Die Sicherheits-Kapillare	202
– Restlecks verhindern	203
– Ventile mit O-Ringen aus Edelstahl	203
Unverzichtbares Werkzeug und Zubehör	203
Platine ohne Lötunkte	205
Motorisierte Nadelventile	206
Gase detektieren – ohne GC!	207

Kapitel 15 – Begriffe nach IUPAC, Umrechnungsfaktoren

Chromatographische Begriffe (englisch – deutsch)	208
Das ewige Hin und Her (Umrechnungsfaktoren)	216
– Druckeinheiten	216
– Flußrate	217
– Wichtige metrische Vorzeichen	217
– Korngrößen	218
– Drahtstärken (Gauge / mm)	220
– Kanülenabmessungen und Innenvolumen	221

Kapitel 16 – GC für Ausbildung und Schule

Gaschromatographen für Ausbildung und Schule	222
Der Eigenbau-FID	223

Kapitel 17 – Adressen, auch im Internet

Lieferanten-Liste	226
-------------------------	-----

Kapitel 1 – Gase und Gasversorgung

3 % Verlust – viel oder wenig?

Bei der Montage von Gasversorgungsanlagen vereinbaren die Lieferanten gern einen maximalen Druckverlust von 3 % Helium innerhalb von 12 Stunden. Als Verlust klingt das nicht nach viel, aber ist dieser Druckverlust in Reinstgassystemen tragbar? Um die Antwort gleich vorwegzunehmen: Ein Gasversorgungssystem mit diesem Gasverlust kann kein Reinstgassystem sein. Zur Begründung können Sie Ihrem Anbieter die folgende Rechnung präsentieren:

Bei einer Rohrgesamtlänge von 100 m und einem Innendurchmesser von 8 mm beträgt das Gesamtvolumen: $(0,4 \text{ cm})^2 \cdot \pi \cdot 10.000 \text{ cm} = 5.024 \text{ cm}^3 = 5,02 \text{ l}$. Bei einem Prüfdruck von 10 bar und einem Druckverlust von 3 % in 12 Stunden ist dies ein Leckstrom von:

$$\begin{aligned} 5.024 \text{ cm}^3 \cdot 10 \text{ bar} &= 50.240 \text{ bar cm}^3 \\ 5.024 \text{ cm}^3 \cdot 9,7 \text{ bar} &= \underline{-48.733 \text{ bar cm}^3} \\ &1.507 \text{ bar cm}^3 \\ \Rightarrow 1.507 \text{ bar cm}^3 / 12 \cdot 3600 \text{ s} &= 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ bar cm}^3/\text{s} \\ \Rightarrow 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ bar cm}^3/\text{s} &= 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar l/s} \end{aligned}$$

Als Maß für die Dichtigkeit eines Systems hat sich die Leckrate in mbar l/s bewährt. Eine Leckrate von 1 mbar l/s bedeutet, daß in einem evakuierten Volumen von 1 l der Druck in jeder Sekunde um 1 mbar ansteigt. Das entspricht einem Volumenstrom von $1 \text{ cm}^3/\text{s}$. Zum Vergleich kann man die Herstellerangaben für Reinstgasarmaturen heranziehen. Bei diesen sind Leckraten von 10^{-7} – 10^{-9} mbar cm^3/s üblich. Diese Werte werden massenspektrometrisch überprüft. Die oben angeführte Gasanlage verliert damit 1 cm^3 in 28 Sekunden. Zum Vergleich:

Eine Reinstgasanlage mit mehreren Armaturen und einer Leckrate von 10^{-6} mbar cm^3/s verliert dieselbe Gasmenge in 2 Wochen.

Eine visuelle Leckprüfung mit Lecksuchflüssigkeit erfaßt Leckraten bis zu etwa $1 \text{ mm}^3/\text{s}$. Reinstgasanlagen sollten daher nur mit elektronischen Lecktestern geprüft werden. Diese erfassen noch erheblich niedrigere Leckraten.

Rohre aus Kupfer oder aus Edelstahl?

Für Kupfer spricht vor allem sein niedriger Preis und die einfache Verarbeitung. Aber wer schon einmal gesehen hat, welche Schwierigkeiten auch ein guter Facharbeiter hat, gelötete Verbindungen wirklich gasdicht zu bekommen, versteht, daß die Autoren solchen Verbindungen skeptisch gegenüberstehen. Klemmringverschraubungen halten, wenn richtig verarbeitet, zwar absolut dicht, kosten aber auch einiges Geld. Noch dazu altert Kupfer im Laufe der Zeit. Einer der Autoren hatte einmal Gelegenheit, wegen eines Umzugs alte Gasleitungen aus Kupfer zu entsorgen. Das Material war so stark ausgehärtet, daß es beim Biegen sofort brach. Das genaue Alter der Leitungen war leider unbekannt. Es spricht somit einiges für die Verwendung von Edelstahlleitungen. Aus chemischer Sicht sind die höhere Korrosionsfestigkeit und die niedrigere Absorption von Fremdgasen und Wasser günstig.

Tabelle 1: Taupunkt von Wasser auf Rohren nach verschiedenen Trocknungszeiten.

Trocknungszeit [h]	Edelstahl 1.4571	Kupfer	Teflon
2	70 °C	53 °C	63 °C
3	73 °C	58 °C	67 °C

Der Sicherheitsbeauftragte wird sich über die weit höhere mechanische und thermische Belastbarkeit freuen. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Möglichkeit, Edelstahl mittels Orbitalschweißen stumpf zu verbinden. Diese Methode ergibt absolut dichte Verbindungen ohne Rohrverengung und ohne zusätzliche Bestandteile in das Rohrsystem zu bringen. Als Qualität genügt nahtlos gezogenes und gereinigtes Rohr. Eine zusätzliche Politur ist für die in der Gaschromatographie verwendeten Gase unnötig. Sehr gut geeignet für gaschromatographische Zwecke sind weichgeglühte, also biegsame Rohre in den Abmessungen $\frac{1}{8}$ Zoll (I.D. 2 mm) und $\frac{1}{4}$ Zoll (I.D. 4,5 mm).

Sie werden im Institut seit über 15 Jahren ohne Probleme eingesetzt. Für sie spricht auch der günstige Preis. Der unten angegebene Lieferant liefert seit dieser Zeit zum selben Preis.

Bezugsquelle: CS Chromatographie

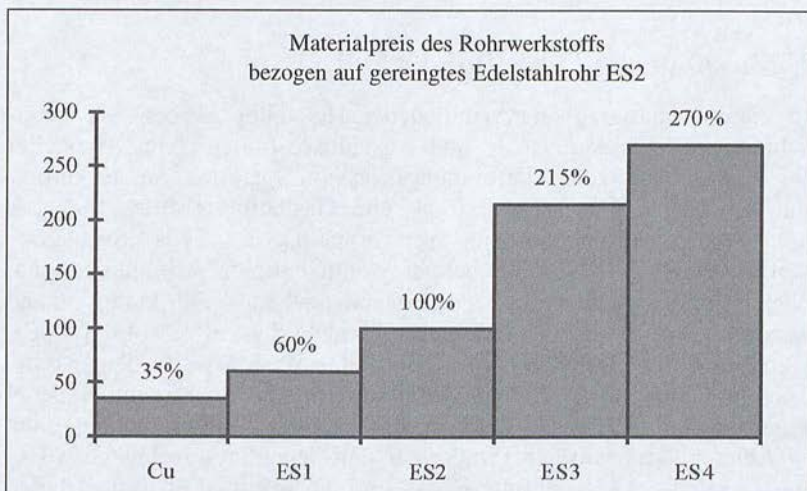


Abbildung 1: Preise für Rohrleitungen, bezogen auf Edelstahl 2 = 100 %. CU = SF-Cu F 30, nach DIN 1787. ES1 = Edelstahl 304, nahtlos gezogen, nach DIN 17458. ES2 = Edelstahl 316L, nahtlos gezogen, nach DIN 17548, spezialgereinigt. ES3 = wie ES2, ziehpoliert. ES4 = wie ES2, elektrochemisch poliert. Quelle: Dru-Va.

Verlegen von $\frac{1}{8}$ -Zoll-Rohren

Halterungen für Rohre gibt es bei den Rohrhändlern erst ab 6 mm Außendurchmesser. In solchen Riesenschellen können $\frac{1}{8}$ -Zoll-Rohre nicht sicher befestigt werden. In Elektrogeschäften gibt es jedoch preiswerte Kunststoffklammern mit einem Durchmesser von 3,2 mm.

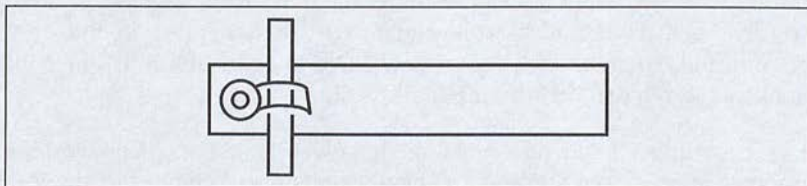


Abbildung 2: Montagevorschlag für Gasrohre mit einem Außendurchmesser von $\frac{1}{8}$ Zoll.

Wer kein Rohrbiegegerät besitzt, kann die Rohre mit guter Präzision über ein in einem Schraubstock eingespanntes $\frac{1}{2}$ Zoll ID Wasserrohr biegen. Dies ergibt für $\frac{1}{8}$ -Zoll-Rohre einen guten Krümmungsradius ohne größere Rohrverengung. $\frac{1}{4}$ -Zoll-Rohr kann über dickere Rohre gebogen werden.

Know-how rund ums Rohr

In Gaschromatographen verschiedener Hersteller werden Sie unterschiedliche Verbindungsteile und Anschlüsse finden. Jeder Hersteller folgt da seinem eigenen Verbindungskonzept. Spätestens an der Verbindung zwischen Gaschromatograph und Gasleitung werden Sie aber höchstwahrscheinlich auf eine Verschraubung des Typs „Swagelok“ stoßen. Wieviele Fehler man bei der Montage dieser Verbindungen machen kann, wird jeder erfahrene Anwender wissen. Aber kaum jemand kennt das von der Herstellerfirma angebotene Swagelok-Rohrmontage-Handbuch. Hier findet man praktisch alles Wissenswerte über Rohre, Verschraubungen und andere Verbindungstechniken. So zum Beispiel über die Eignung der verschiedenen Werkstoffe, Druckbeständigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und über die verschiedenen Gewindesysteme. Ein wichtiger Punkt sind die Informationen über Ursachen und Folgen von Lecks und ihre Ortung sowie die Berechnung des Druckverlustes bei langen Rohren. Ein gewiß der Anschaffung wertenes Nachschlagewerk von etwa 140 Seiten. Es kann exklusiv bei B.E.S.T. bezogen werden.

Montieren von Klemmring-Rohrverschraubungen

Klemmring-Verschraubungen können, wenn richtig montiert, praktisch beliebig oft gelöst und wieder verschraubt werden. Wenn man sie jedoch einmal zu fest zieht, ist die Verschraubung anschließend zerstört – das heißt, Druckring und Klemmring sind irreversibel verformt. In Extremfällen – vor allem bei Kupferrohr – kann das Rohr sogar abgerissen werden. Dabei reißt das Rohr nicht, wie man denken könnte, am Klemmring, sondern am Druckring ab. Dieser schneidet mit seiner Innenkante durch die Verformung in das Rohr.

Die Dichtigkeit kann nun nicht mehr gewährleistet werden. Deshalb finden Sie an dieser Stelle die genaue Montageanleitung, wie sie vom Hersteller einer häufig verwendeten Klemmring-Verschraubung (Swagelok) empfohlen wird.

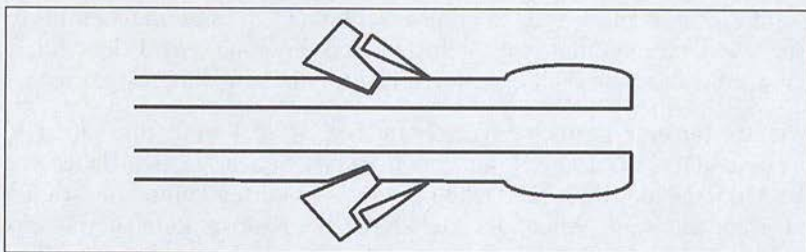


Abbildung 3: Beispielhafte Darstellung einer zu fest angezogenen Verschraubung.

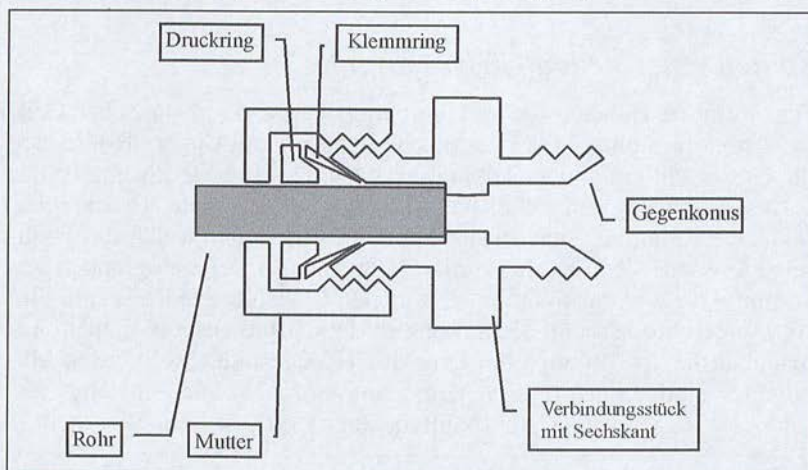


Abbildung 4: Klemmring-Verschraubung zu Demonstrationszwecken, nicht maßstabsgetreu dargestellt.

1) Für Rohre $\geq \frac{1}{4}$ Zoll (oder 6 mm) Außendurchmesser

Zur Erstmontage schieben Sie nacheinander die Mutter, den Druckring und den Klemmring auf das Rohr. Schieben Sie das Rohr bis zum Anschlag in die Verschraubung. Drehen Sie die Mutter handfest. Ziehen Sie die Mutter mit einem Schraubenschlüssel $1 \frac{1}{4}$ Umdrehungen nach. Zur Wiederverbindung einer gelösten Verschraubung wird die Mutter handfest gedreht und mit einem Schlüssel $\frac{1}{4}$ Umdrehung festgezogen.

2) Für Rohre $< \frac{1}{4}$ Zoll (oder 6 mm) Außendurchmesser

Zur Erstmontage schieben Sie nacheinander die Mutter, den Druckring und den Klemmring auf das Rohr. Schieben Sie das Rohr bis zum Anschlag in die Verschraubung. Drehen Sie die Mutter handfest. Ziehen

Sie die Mutter mit einem Schraubenschlüssel $\frac{3}{4}$ Umdrehungen nach. Zur Wiederverbindung einer gelösten Verschraubung wird die Mutter handfest gedreht und mit einem Schlüssel $\frac{1}{4}$ Umdrehung festgezogen.

Wichtig für eine gasdichte Verschraubung ist auch eine gute Oberflächenqualität des zu verschraubenden Rohrs. Sehen sie sich daher vor der Montage die Rohroberfläche genau an. Es dürfen keine Längsriefen zu erkennen sein. Allenfalls kleine radiale Kratzer können toleriert werden. Es ist jedoch besser, die Oberfläche mit feinstem Schmirgellein oder Polierfolie *nur radial* nachzubearbeiten.

Spülen einer neuen Gasversorgung

Den Reinheitsangaben der renommierten Hersteller technischer Gase kann man im hohen Maße vertrauen. Dennoch stellt man oft fest, daß die Gase nicht die nötige Reinheit besitzen. Des Rätsels Lösung ist das Gasversorgungssystem. Falsche Montage, ungeeignete Druckregler, schlechte Reinigung und andere Faktoren sorgen dafür, daß das hochreine Gas aus der Flasche verunreinigt am Gaschromatographen ankommt. Oft wird zur Spülung einer neuen Gasleitung einfach eine Flasche angeschlossen und die Leitung im Durchfluß gespült. Dabei bleiben aber die Totvolumina der Druckregler ungespült. Die meisten Manometer sind nämlich mit einem Bourdonrohr, einer einseitig verschlossenen, gebogenen Rohrhohlfeder, zur Druckmessung versehen.

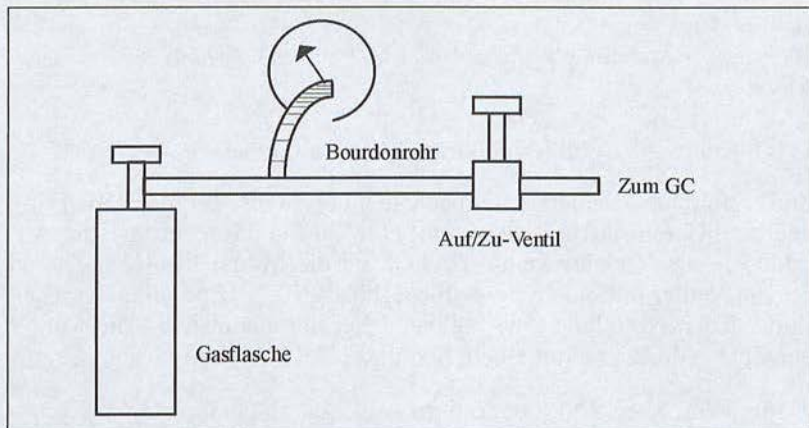


Abbildung 5: Totvolumen im Manometer.

Ist diese Rohrfeder mit einem Fremdgas gefüllt, kann dieses nicht durch einfaches Spülen daraus entfernt werden. Es wird nach dem An-

schließen des Reinstgases sogar noch in die Rohrfeder hinein komprimiert, und kann nur durch Diffusion daraus entfernt werden, verschmutzt also über lange Zeit das Reinstgas.

Sinnvoller ist folgende Spülvorschrift: Schließen Sie alle Entnahmestellen und setzen Sie das System durch Öffnen des Flaschenventils unter Druck. Schließen Sie das Flaschenventil wieder und warten Sie etwa eine Minute, um den Gasen in den Totvolumina Zeit zur Durchmischung zu geben. Lassen Sie anschließend den Druck über die Entnahmestellen wieder ab. Wiederholen Sie diesen Prozeß mindestens zehnmal. Erst dann ist die Hohlfeder ausreichend gespült. Noch besser ist die Spülwirkung, wenn nach dem Entspannen noch Vakuum angelegt wird.

Ausspülen von Gasresten

Um aggressive Gase, wie z. B. NH_3 , aus einem Rohrsystem auszuspülen, wurde schon vor längerer Zeit im Institut eine Technik entwickelt, die mittlerweile im Handel erhältlich ist. Dazu wurde eine Kapillare für das Spülgas so in das Anschlußrohr des Flaschendruckminderers eingebaut, daß die Kapillare im Flaschenventil endet.

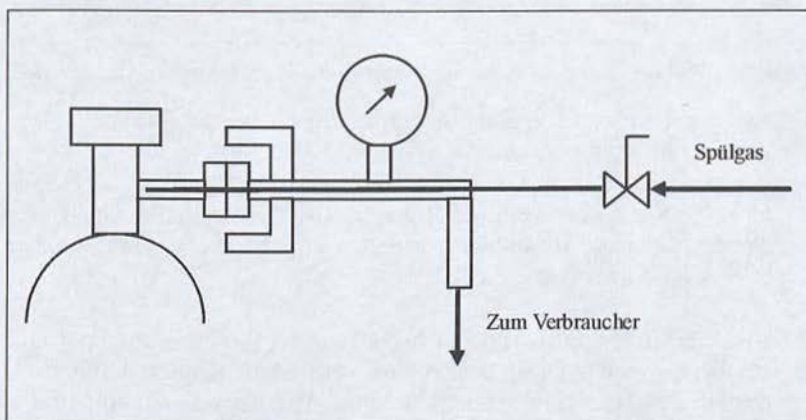


Abbildung 6: Entfernung aggressiver Gase aus einem Rohrsystem.

Auf diese Weise wird das Gas über denselben Weg wie bei seiner Entnahme aus dem System entfernt. Dieses System ist in einer etwas aufwendigeren Ausführung bei Messer-Griesheim im Vertrieb.

Bezugsquelle: Messer-Griesheim

Auswirkungen von Verunreinigungen

Die Auswirkungen von Verunreinigungen hängen vom Verwendungszweck und vom Entnahmestrom ab. Die für die Gaschromatographie wichtigen Verunreinigungen sind neben allen detektierbaren Substanzen vor allem Wasserdampf und Sauerstoff. Beide schädigen die Trennsäulen, Sauerstoff auch manche Detektoren (ECD). Die Verunreinigungen werden normalerweise in ppmV angegeben. Helium der Qualität 6.0 enthält normalerweise etwa 1 ppmV Fremdgase. Bei einer Leckrate von 10^{-5} bar cm^3/s (Leckrate = Volumen \cdot Bezugsdruck) stellen sich folgende Verunreinigungen ein:

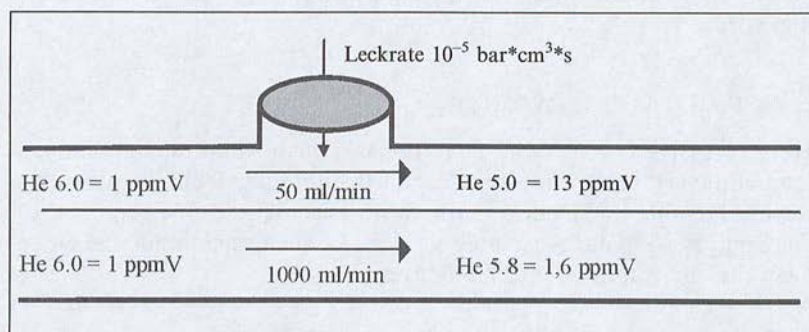


Abbildung 7: Auswirkung von Lecks oder von Diffusion durch Kunststoffmembranen.

Daraus ergeben sich folgende Anforderungen an eine Gasversorgung für die Gaschromatographie:

- 1) Es sollten nur vorgereinigte Rohre aus Kupfer oder Edelstahl verwendet werden. Edelstahl adsorbiert weniger Feuchte und ist daher bevorzugt einzusetzen.
- 2) Alle Verbindungen sollten in Metall ausgeführt werden, Edelstahl am besten durch Orbitalschweißen verbinden, Kupfer durch flussmittelfreies Hartlöten unter Schutzgas. Alternativ kommen metallische Verschraubungen (Swagelok, VCR u. a.) in Frage.
- 3) Alle Druckregler sollten mit Metallmembranen ausgestattet sein.
- 4) Ventile sollten mit metallischen Abdichtungen (z. B. Metallfaltensieb, Metallmembran) versehen sein. Als Ventilsitze kommen Spezialkunststoffe wie PVDF, Kel-F oder PCTFE zum Einsatz.

Weitere Quellen von Verunreinigungen

Eine andere Quelle von Verunreinigungen sind Kunststoffmembranen in Druckreglern und Ventilen. Kein Kunststoff ist völlig gasdicht! Die treibende Kraft für die Diffusion durch Membranen ist die Differenz der Partialdrücke. Sie wirkt auch gegen den Innendruck. Der Volumenstrom der Verunreinigung berechnet sich nach:

$$V = P \cdot A/d \cdot \Delta P$$

mit dem Permeationskoeffizienten P , der Permeationsfläche A , der Membrandicke d und der Partialdruckdifferenz ΔP .

Ein Beispiel: Die Membran eines Druckreglers aus Perbunan hat einen Durchmesser von 6 cm und eine Dicke von 2 mm. Auf der einen Seite befindet sich das sauerstofffreie Reinstgas, auf der anderen Außenluft. Mit einem Permeationskoeffizienten von $0,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s bar}$ und einer Partialdruckdifferenz von 0,21 bar ergibt sich ein Volumenstrom von $0,88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{s}$. Betrachtet man dagegen eine Metallmembran mit einer Abdichtung durch einen O-Ring aus Perbunan unter denselben Verhältnissen, so kommt man auf einen Volumenstrom von lediglich $1,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$. Das ist nur etwa $1/50$ des Flusses durch die Kunststoffmembran. Daher sind Kunststoffe in Reinstgasversorgungssystemen nach Möglichkeit zu vermeiden. Dasselbe gilt für Gasschläuche aus Kunststoff.

Bei der Inbetriebnahme eines neuen Gasversorgungssystems kommt als Quelle von Verunreinigungen noch die Desorption von Oberflächen und aus Elastomeren hinzu. Diese Ausgasung ist nicht zu vernachlässigen, hört nach einiger Zeit des Betriebs allerdings von selbst auf. Durch Glühen oder durch Spülen vorgereinigte Metallrohre zeigen eine um 4 Zehnerpotenzen geringere Ausgasung als ungereinigte und sollten deshalb bevorzugt installiert werden.

Gasauswahl mal anders

Als Trägergas für die Gaschromatographie werden vorwiegend Helium, Stickstoff oder Wasserstoff verwendet.

Helium kommt in der Luft nur zu 0,0005 Vol% vor, die Gewinnung durch Luftzerlegung ist daher unwirtschaftlich. Die reichsten Vorkommen findet man in amerikanischen Erdgasquellen in Texas und Wyoming. Aber auch in diesen ist das Edelgas nur zu $\approx 2 \%$ enthalten. Jede Flasche muß aus den USA importiert werden. Das Resultat sind ho-

he Preise. Helium wird in den Reinheiten 4.6, 5.0, 5.6, 6.0 und 7.0 angeboten.

Stickstoff kann man in Druckflaschen oder als Flüssigstickstoff beziehen. Flaschen sind gut transportierbar und daher flexibel in der Handhabung. Jedoch fordert die Gewerbeaufsicht in letzter Zeit Flaschenlager und ein Verbot von Druckgasflaschen im Labor. Dadurch wird eine zentrale Gasversorgung unumgänglich. Dies macht bei größerem Verbrauch die Verwendung von Flüssigstickstoff attraktiv. Nach dem Verdampfen wird eine Reinheit von 5.0 erreicht. Druckbehälter für Flüssigstickstoff liefern einen Druck bis 15 bar, was für die meisten Zwecke genügt. Während Stickstoff aus Druckgasflaschen etwa 15 DM/m³ kostet, ist Flüssigstickstoff für 0,25 DM/m³ zu erhalten. Die hohen Anschaffungskosten für einen Druckbehälter für Flüssigstickstoff amortisieren sich in kurzer Zeit.

Wasserstoff ist in höherer Reinheit billiger als Stickstoff in Flaschen – ein Resultat der leichteren Aufreinigung von Wasserstoff gegenüber Stickstoff. Das größte Problem im Umgang mit Wasserstoff ist die Explosionsgefahr. Die Explosionsgrenzen für Wasserstoff in Luft reichen bei Raumtemperatur von 4–75 % (v/v) und bei 300 °C von 2–90 % (v/v).

Sauerstoff wurde bisher nicht als Hilfs- oder Brenngas für den FID verwendet. Er ist in der Reinheit 3.5 sehr preiswert (etwa DM 50,-/10 m³), in der Reinheit 4.5 kostet die Flasche schon fast 400 DM. Er könnte durch die zunehmend billigere elektronische Gasflußregelung wieder interessant werden. Durch die gezielte Mischung von Sauerstoff und Stickstoff sind Brenngase zu erzeugen, die die Empfindlichkeit des FID erheblich verbessern können.

Gasgeneratoren

Eine andere Möglichkeit der Gasversorgung für die GC sind Gasgeneratoren. Sie werden unter der Werbebezeichnung „Gase aus der Steckdose“ für Wasserstoff, Stickstoff und Nullluft angeboten. Ob sich die Anschaffung eines Gasgenerators lohnt, muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Wasserstoffgeneratoren

Wasserstoffgeneratoren der ersten Generation erzeugten den Wasserstoff nur durch Elektrolyse. Das erzeugte Gas war noch sehr unrein und

enthielt einen hohen Wasserdampfanteil. Diese Verunreinigungen können größtenteils durch Absorberkartuschen entfernt werden. Eine Verunreinigung kann jedoch auf diese Weise kaum abgetrennt werden: In einem solchen Wasserstoffgenerator entstanden auch beträchtliche Mengen an Methan. Dieses verursacht im FID eine drastische Erhöhung der Basislinie. Methan bricht auf allen üblichen Absorbieren schnell durch. Dieses – alte – Bauprinzip ist daher für die Gaschromatographie kaum zu empfehlen.

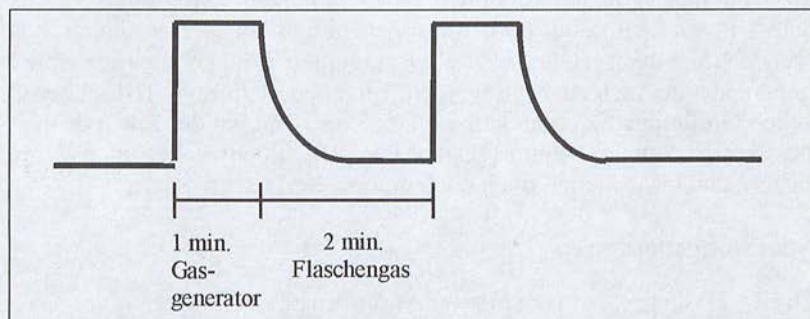


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Basislinie bei Umschalten zwischen Wasserstoffgenerator und Flaschengas.

Der obige Basislinienverlauf wurde auf einem Gaschromatographen mit FID durch Umschalten zwischen Flaschengas der Qualität 5.0 und dem Gasstrom eines Wasserstoffgenerators der ersten Generation erzeugt. Das Gas wurde als Brenngas direkt dem FID zugeleitet. Der Gasstrom des jeweils nichtbenutzten Kanals wurde über eine Restriktion ins Freie abgeleitet, damit beim Umschalten keine Druckstöße entstehen.

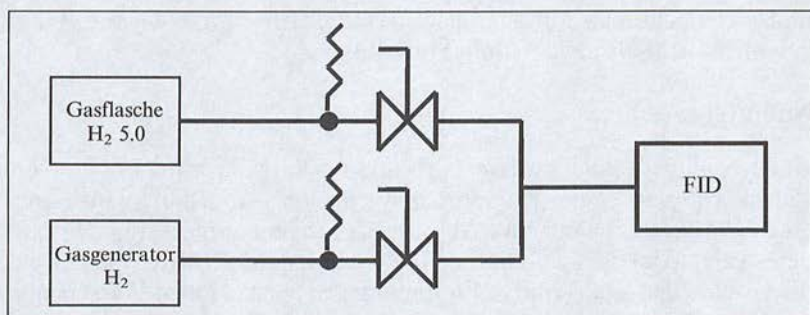


Abbildung 9: Experimenteller Aufbau mit Ventilen und Restriktoren.

Besser, aber auch teurer ist die Aufreinigung durch Diffusion des Wasserstoffs durch eine Palladiummembran. Bei den hohen Anschaffungspreisen und den Betriebskosten für den Generator und den Austausch der Absorber, verglichen mit dem recht günstigen Preis für Wasserstoff in Druckgasflaschen, waren diese Geräte eine recht zweifelhafte Neuerung. Wasserstoffgeneratoren neuerer Bauart liefern dagegen – nach Herstellerangaben – durchweg eine Gasqualität von 7.0. Sie sind zudem preisgünstiger geworden. Die Autoren haben noch keine Erfahrungen mit diesen neuen Modellen machen können. Wer diese Geräte selbst testen will, kann dafür die oben beschriebene Anordnung verwenden. Um auch letzte Zweifel auszuräumen, können noch die Rohre gegeneinander ausgetauscht werden. Eine neue Umfrage in der chemischen Großindustrie ergab kein einheitliches Bild bei der Zufriedenheit der Nutzer von Wasserstoffgeneratoren. Das könnte aber auch daran liegen, daß diese Geräte doch noch einigen Service erfordern.

Stickstoffgeneratoren

Dieser Gasgenerator ist vom Funktionsprinzip ein präparativer Gaschromatograph. Außenluft wird komprimiert auf eine Absorberkartusche mit Kohlenstoffmolekularsieb geleitet. Bei hohem Druck absorbiert der Luftsauerstoff auf dem Molsieb, während die anderen Luftbestandteile den Absorber passieren und in einen Vorratsbehälter geleitet werden. Bevor die Kartusche erschöpft ist, wird das Gas von der Kompressorseite schlagartig entspannt, und der Sauerstoff bei niedrigem Druck wieder von der Kartusche entfernt. Danach beginnt der Zyklus von neuem. Um eine ununterbrochene Versorgung zu gewährleisten, sind viele Geräte mit zwei Kanälen ausgerüstet. Der erzeugte Stickstoff muß für die GC durch zusätzliche Absorberkartuschen nachgereinigt werden. Gegen diese Anlagen spricht ihr hoher Preis, vor allem, wenn große Mengen Stickstoff gebraucht werden. Selbst große Geräte erzeugen nicht mehr als etwa 3 l/min Stickstoff.

Nullluftgeneratoren

Unter Nullluft ist kohlenwasserstoff- und feuchtigkeitsarme Luft zu verstehen. Die von einem Kompressor verdichtete Außenluft wird durch einen Wasserabscheider und Absorberkartuschen aufgereinigt. Ein anderes Prinzip ist die katalytische Oxidation der Kohlenwasserstoffe und die anschließende absorptive Entfernung des entstandenen Wassers und des CO₂. Da synthetische Luft in Druckflaschen teuer, und ein Nullluftgenerator verhältnismäßig preisgünstig ist, ist die Anschaffung eines

Nullluftgenerators auf Dauer durchaus sinnvoll. Man kann ihn jedoch zu geringen Kosten auch selber bauen. Ein ölfreier Kompressor mit 8 bar und einer Ansaugleistung von ca. 200 l/min kostet etwa 300 DM. Bei Membrankompressoren muß etwa einmal jährlich die Membran ausgewechselt werden. Etwa 100 DM teurer sind Kolbenkompressoren mit einvulkanisiertem Dichtring, dafür fällt der Membranwechsel weg. Dazu kommen noch ein Wasserabscheider (ca. 50 DM) und Absorberkartuschen für Kohlenwasserstoffe (Aktivkohlefilter) und Feuchtigkeit (Silicagel oder Molsieb). Wenn ein TOC-Analysator mit versorgt werden soll, muß auch noch CO₂ aus dem Gas entfernt werden (Molsieb).

Ein Tip: Selbst wenn Sie keinen so hohen Druck benötigen, sollten Sie den Kompressor stets bei dem höchstzulässigen Betriebsdruck betreiben. Je höher der Kesseldruck, desto mehr Luftfeuchtigkeit kondensiert bereits im Kessel oder spätestens im Wasserabscheider. Das kondensierende Wasser reißt auch andere Verunreinigungen mit und schon so die Absorberkartuschen. Damit ist eine Brennluftversorgung für deutlich weniger als 1.000 DM realisierbar. An solch einer Anlage mit kleinem Kompressor können erfahrungsgemäß mindestens 3 Gaschromatographen mit FID betrieben werden. Auch die höchste Stufe des FID-Verstärkers ist problemlos zu nutzen, sofern auch die anderen Betriebsgase die nötige Reinheit aufweisen.

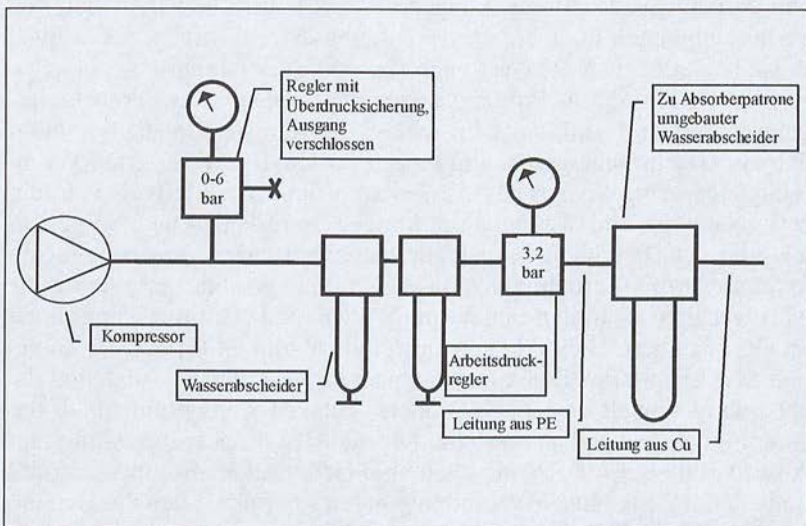


Abbildung 10: Prinzipskizze einer selbstgebauten Brennluftversorgung.

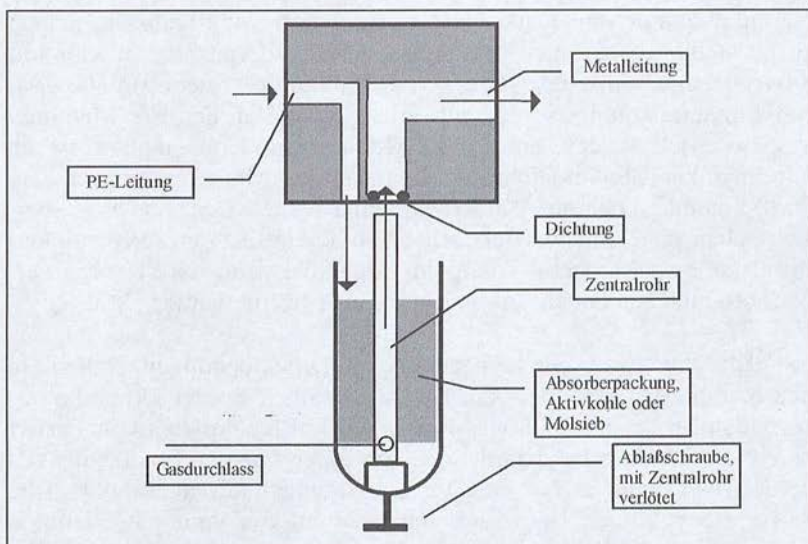


Abbildung 11: Detailskizze des zur Absorberpatrone umgebauten Wasserabscheiders.

Gasnachreinigungssysteme

Die vorhergehenden Betrachtungen über Leckagen und Diffusion von Verunreinigungen in einem Gasversorgungssystem zeigen, wie schwer es ist, hochrein gekaufte Gase auch hochrein zum Gaschromatographen zu bringen. Auf dieses Problem setzen die Anbieter von Gasnachreinigungssystemen. Damit sie auch wirken, müssen sie so nahe wie möglich am Gaschromatographen montiert werden. Die wichtigsten Verunreinigungen sind Sauerstoff, Wasserdampf und detektierbare Substanzen. Sauerstoff und Wasserdampf können Trennsäulen und einige Detektoren (ECD) schädigen, detektierbare Substanzen – meistens Kohlenwasserstoffe – erhöhen die Basislinie und verschlechtern damit die Nachweisgrenze. In den einfachsten Fällen sind Absorberfallen direkt im GC installiert. Diese kleinen, gewöhnlich vom GC-Hersteller mitgelieferten Absorberpatronen haben eine geringe Kapazität, und sind daher relativ schnell erschöpft. Größere Anlagen werden außerhalb des Gaschromatographen aufgestellt. Die meisten basieren ebenfalls auf Absorberfallen. Eine Besonderheit sind Getterfallen aus einer Zirkoniumumlegierung. Sie binden Verunreinigungen so effektiv, daß der Hersteller eine Gasreinheit von 7.0 hinter der Falle garantiert. Übrigens wird Flaschengas dieser Reinheit mit denselben Getterreinigern hergestellt.

Bei einem Volumenstrom von 200 ml/min durch die Falle soll diese ein Jahr lang voll wirksam sein. Diese Getterfallen sind allerdings nicht billig. Die Erstanschaffung kostet etwa 4000 DM, für einen Austauschfilter sind noch einmal etwa 2500 DM fällig. Gasnachreinigungssysteme sind die einzige Garantie dafür, wirklich reines Gas für die GC zu erhalten. Der Preis für solche Systeme sieht nicht mehr so hoch aus, wenn man bedenkt, wie sehr man damit die Lebensdauer der teuren Trennsäulen erhöht. Zudem genügt dann vielleicht eine etwas billigere Gasqualität. Diese offensichtlichen Vorteile von Gasnachreinigungssystemen sollten aber niemanden dazu verführen, sich ein billiges Gasversorgungssystem zuzulegen und dann auf die Nachreinigung zu setzen. Denn die Kapazität aller Gasnachreinigungssysteme ist begrenzt – je höher die Verunreinigung, desto häufiger müssen die Absorberfallen ausgewechselt werden. Das geht letztendlich mehr ins Geld als die Zusatzkosten für Reinstgasarmaturen und Edelstahlleitungen. Bei der Qualität des Flaschengases muß man im Einzelfall die eingesparten Kosten auf der Gasseite mit den Zusatzkosten für den häufigen Wechsel der Absorber verrechnen.

Kapitel 2 – Lecktest und Gasflaschenwechsel

Der übliche Lecksucher

Es zahlt sich aus, seinen Gaschromatographen sorgfältig an allen Verschraubungen zu prüfen, und diese eventuell durch besser geeignete zu ersetzen. Im heißen Bereich sollte Graphit als Dichtmaterial eingesetzt werden. Schnell und gründlich findet man auch die kleinsten Lecks, wenn man den Gaschromatographen mit Wasserstoff als Druckgas prüft. Sehr schnell – und völlig ohne den Einsatz von potentiellen Verunreinigungen wie Seifenlösung – findet man Lecks mit einem elektronischen Lecktester, (beispielsweise Gow-Mac, Compur Monitors). Er ist bei weitem empfindlicher als andere Methoden. Sie verfügen über eine kleine Pumpe, die einen Luftstrom über einen Sensor leitet. Trotz des hohen Preises sind sie ihr Geld wert. Eine stabile Basislinie des Detektors und stabile Retentionszeiten lassen sich nur bei einem völlig dichten System erreichen.

Bezugsquelle: Gow-Mac, Compur Monitors

Der hörende Lecksucher

Üblicherweise werden Lecks in Reinstgassystemen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren oder Halbleiterdetektoren gesucht und auch gefunden – sofern das Reinstgassystem mit Helium oder Wasserstoff betrieben wird. Lecks in Leitungen mit Stickstoff oder Druckluft bleiben unbemerkt, da keine – oder nur eine sehr geringe – Differenz der Wärmeleitfähigkeit zur Umgebungsluft existiert. Man kann mit Seifenschaum suchen – eine wenig empfindliche und hoch kontaminationsträchtige Methode. Die Firma Sonotec hat einen Leckdetektor auf den Markt gebracht, der auf einem anderen Prinzip beruht.

Wenn Gas aus einem Leck austritt, entsteht ein für den Menschen unhörbares Ultraschallgeräusch. Dieses Geräusch wird verstärkt und in ein hörbares Signal umgesetzt. So kann man durch Abhören der Leitung schnell Lecks finden. Dieses Geräusch entsteht durch die Reibung des durch das Leck strömenden Gases am festen Rohrmaterial. Deswegen funktioniert das Lecksuchgerät auch bei Vakuumanlagen. Auch Flüssigkeitsleitungen können geprüft werden, wenn man sie kurzzeitig mit Gas oder Druckluft beaufschlagen kann. Die Geräte gibt es in der Grundauführung ab ca. 1800 DM. Für das Spitzenmodell werden etwa 4000 DM verlangt.

Bezugsquelle: Sonotec

Der umfassende Lecktest

Gut reproduzierbare Meßwerte erhält man nur, wenn der Gaschromatograph wirklich leckfrei ist. Wenn bestimmte Voraussetzungen gegeben sind, ist dieser Test wesentlich einfacher durchzuführen, als es manch großer Hersteller von Gaschromatographen vermittelt. Jedenfalls enthält kein Handbuch dieses Testverfahren.

Dazu ist ein einfaches Hilfsmittel nötig – eine gasdichte Kappe für den Detektor. Diese wird statt des Detektorkopfs montiert und dichtet über einen Dichtring aus Silicon oder Viton, ohne dabei die Düse zu beschädigen. Vor dem Test sollte man die Splitleitung und die Septumspülung schließen. Im einfachsten Fall werden sie einfach durch einen dickwandigen Siliconschlauch miteinander verbunden. Andernfalls müssen Auf/Zu-Ventile verwendet werden. Achtung: Wenn sich ein Gasflußsensor in der Splitleitung befindet, muß unbedingt auf die Druckbeständigkeit dieses Sensors geachtet werden. Manche dieser Sensoren sind nur bis etwa 0,3...0,4 bar beständig.

Nun werden die Ventile für die Detektorgasversorgung vor dem Gaschromatographen geschlossen. Das Trägergas strömt jetzt durch die Trennkapillare zum Detektor und zu den Manometern für die Detektorgase. Wenn der Druckausgleich hergestellt ist, müssen alle Manometer denselben Druck anzeigen. Stellt man jetzt das Trägergas ab, steht das gesamte Gassystem des GC unter einem einheitlichen Druck. Jedes Leck im System bewirkt einen Druckabfall. Man sollte mindestens 5 Minuten auf einen Druckabfall warten.

Wenn ein Druckabfall festgestellt wird, ist es hilfreich, das Leck genauer eingrenzen zu können. Dazu dienen zwischen den Druckreglern und

den ihnen zugeordneten Manometern montierte Auf/Zu-Ventile. Durch sie kann jede Zuleitung einzeln abgesperrt und auf Druckabfall überprüft werden.

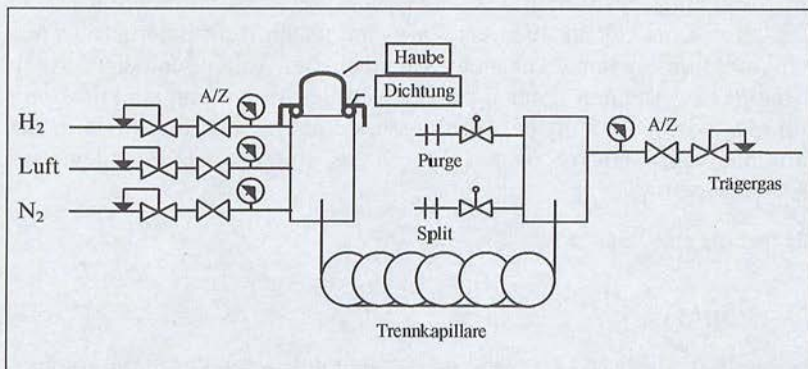


Abbildung 12: Durch die gasdichte Haube, hier auf einem FID, ist ein Lecktest besonders einfach durchzuführen.

Eine weitere Eingrenzung des Prüfbereichs ist durch einen Verschluss für die Trennkapillar-Anschlüsse an Injektor und Detektor möglich. Die Leitung, in der ein Leck festgestellt wurde, wird danach am besten mit einem elektronischen Lecktester geprüft. Unbedingt zu vermeiden sind Seifenschaum oder ähnliche Lecksuchmittel. Die darin enthaltenen Tenside schädigen bei Kapillaren die Polyimidbeschichtung und können so zum Bruch der Kapillare führen. Sie gelangen außerdem – trotz des Überdruckes – in die Gasversorgung und bilden dort absorbierende Ablagerungen.

Das Stoppuhr-Leck

Vor Jahren verfolgte eine Studentin das ehrgeizige Ziel, mit einem uralten Gaschromatographen noch gute analytische Ergebnisse zu erzielen. Dieser war bereits mit einer neuen Gasversorgung ausgestattet, zur Probenaufgabe diente ein 6-Wege-Ventil. Analysiert wurde der Inhalt einer Gasmischkammer mit einem hochpräzisen Drucksensor. Nun wurden bei gegebener Temperatur alle Analysenschritte – Spülen der Probeschleife, Dosierzeit etc. – mit einer Stoppuhr vermessen. Die Peakflächen zeigten eine hervorragende Reproduzierbarkeit.

Am nächsten Tag waren die Peaks jedoch erheblich kleiner, bei immer noch hervorragender Reproduzierbarkeit, obwohl die Mischtechnik

nicht geändert wurde. Nur ein Parameter war geändert worden: Die Wartezeit nach dem Spülen der Probeschleife mit Gas. Gestern 20 Sekunden, heute 60 Sekunden. Dadurch konnte festgestellt werden, daß das Ventil undicht war: Während der Wartezeit ging ein Teil des Gases verloren. Ein Lecktester zeigte das Leck deutlich an. Man konnte daraus sehen, wie reproduzierbar ein Leck sein kann. Auch Basisliniendrift war nicht festzustellen. Nach aller Regel verrät sich ein Leck in der Gasversorgung – innerhalb des Gaschromatographen – durch Basisliniendrift. Oft ändert sich die Drift auch in der Richtung.

Die Lehre aus diesem Ereignis: Man kommt nicht um einen umfassenden Lecktest herum!

Wechsel von Gasflaschen

Jeder Flaschenwechsel an einer Gasversorgungsanlage bringt wieder Verunreinigungen in die Leitungen. Hier gilt dasselbe wie bei der ersten Benutzung einer neuen Gasversorgung: Das in die Leitung und in die Totvolumina des Druckreglers eingedrungene Fremdgas muß durch mindestens 10maliges Komprimieren und wieder Entspannen ausgespült werden. Wer keine automatische Wechselstation für Gase besitzt, kann – bei bekanntem Gasverbrauch – den Zeitpunkt des fälligen Flaschenwechsels vorausberechnen.

Die Flaschen für Permanentgase werden normalerweise mit einem Fülldruck von ca. 200 bar geliefert und sollen mit einem Restdruck von mindestens 5 bar zurückgegeben werden. Als Beispiel dient hier eine 50-l-Flasche bei einem Verbrauch von 2 l/min.

$$(200-5) \text{ bar} \cdot 50 \text{ l} = 9750 \text{ l Gas in der Flasche}$$

$$\frac{9750 \text{ l min}}{2 \text{ l}} = 4875 \text{ min} = 81 \text{ h bis zum Wechsel}$$

Gasflaschenwechsel anzeigen lassen

Fertige Schalteinrichtungen, die einen bestimmten Gasdruck anzeigen, führt jeder Armaturenanbieter im Sortiment. Die Manometer sind bei solchen Anlagen jedoch fast immer auf der Hochdruckseite montiert. Da man sich jedoch vor allem für den niedrigen Druck als Anzeige für einen nötigen Flaschenwechsel interessiert, tritt ein Problem auf: Die Manometer arbeiten in diesem Druckbereich sehr ungenau. Bis zum Flaschenwechsel bei 6 bar gibt ein solches Gerät mitunter tagelang

Alarm. Oder man wechselt zu früh, und treibt dadurch die Gaskosten in die Höhe. Montiert man ein Manometer auf der Niederdruckseite, hat man eine weit präzisere Einstellmöglichkeit. Wenn jetzt der Alarm kommt, ist es wirklich Zeit zum Flaschenwechsel. Wenn mehrere Flaschen überwacht werden sollen, kann man die elektrischen Signale problemlos hintereinanderschalten und ohne weitere Elektronik mit Blink-LED's an verschiedenen Stellen montieren. Das ist geräuschlos und trotzdem auffällig.

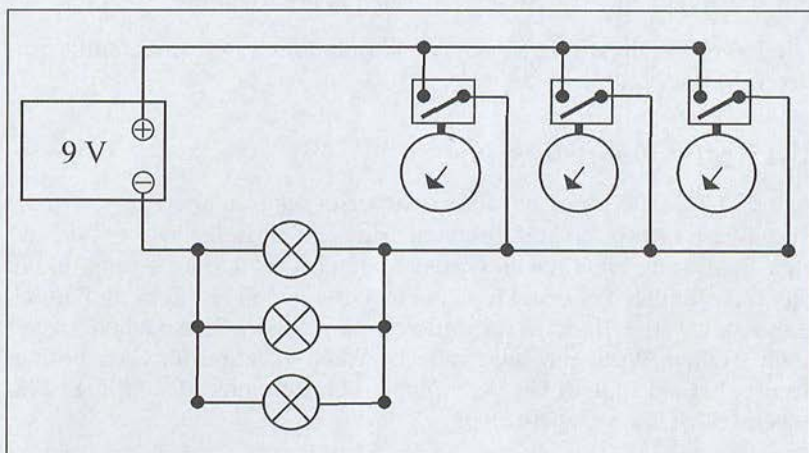


Abbildung 13: Schaltung einer Gasdruckwarnanzeige.

Unfälle mit Gasen

Niemand wünscht sich, daß sein Labor in die Luft fliegt – dennoch passiert es gelegentlich. Zwei Fälle von massivem Gasaustritt sollen hier wegen ihrer ungewöhnlichen Ursachen geschildert werden. Beide sind im Bereich eines der Autoren passiert.

Fall 1: Einen Tag nach der Inbetriebnahme einer neuen Stickstoffflasche mit 200 bar fiel rein zufällig ein starkes Zischen auf. Bei der Ursachenforschung wurde festgestellt, daß der Flaschendichtring aus PVDF gesplittet und von zahlreichen feinen Rissen durchzogen war, durch die das Gas austrat. Eine Rückfrage beim Hersteller des Druckminderers ergab, daß das Problem bekannt war, aber sehr selten auftritt. Auch diese seltenen Fälle sollte man zumindest erwähnen – bei Wasserstoff hätte es eine Katastrophe geben können. Dann wissen es alle, weil es in der Zeitung steht.

Fall 2: Im zweiten Fall war eine Flasche CO ausgeströmt. Der Grund war schnell gefunden: Eine gerissene Überwurfmutter am Anschluß des Druckminderers. Aber wie konnte diese recht massive Mutter reißen? Nicht ein Materialfehler war schuld, sondern Gewalt. Ein Angestellter hatte die Mutter wiederholt überzogen, bis das Material schließlich nachgab. Wie schließt man also richtig an? Bei jedem Flaschenwechsel muß der Dichtring überprüft werden, am besten wechselt man ihn möglichst oft aus. Die Überwurfmutter wird handfest angezogen, und anschließend mit einem Schlüssel nicht zu fest nachgezogen. Nachdem man der Dichtung etwa 2 Minuten Zeit zum Setzen gegeben hat, wird noch einmal nachgezogen.

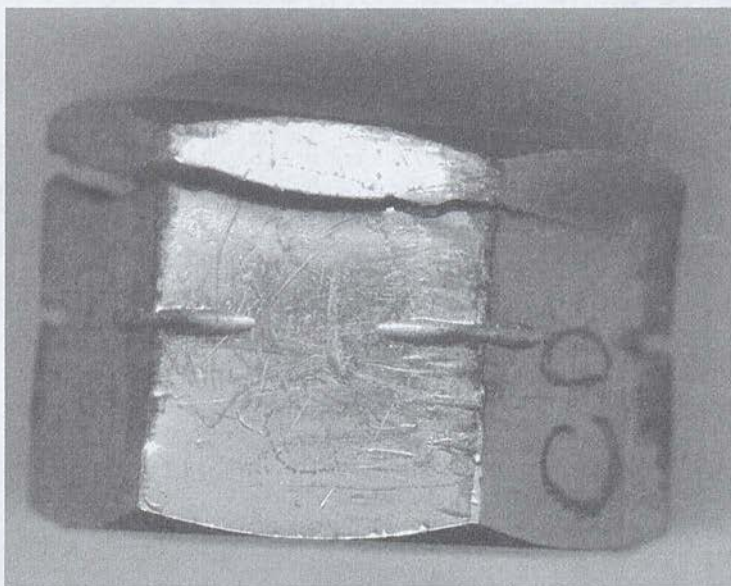


Bild 1: Gerissene Überwurfmutter eines Druckminderers, hervorgerufen durch übermäßiges Anziehen.

Kapitel 3 – Gasregelung für den GC

Druckregelung

Es gibt zwei unterschiedliche Arten der Druckregelung von Trägergasen in Gaschromatographen: Vordruckregelung und Hinterdruckregelung. Bei der häufiger eingesetzten Vordruckregelung befindet sich der Druckregler vor dem Injektor. Der Splitfluß wird durch ein Nadelventil in der Splitleitung geregelt. Durch ein Magnetventil kann der Splitfluß geschaltet werden. Die Septumspülung wird durch ein weiteres Nadelventil geregelt oder durch eine Restriktion fest eingestellt.

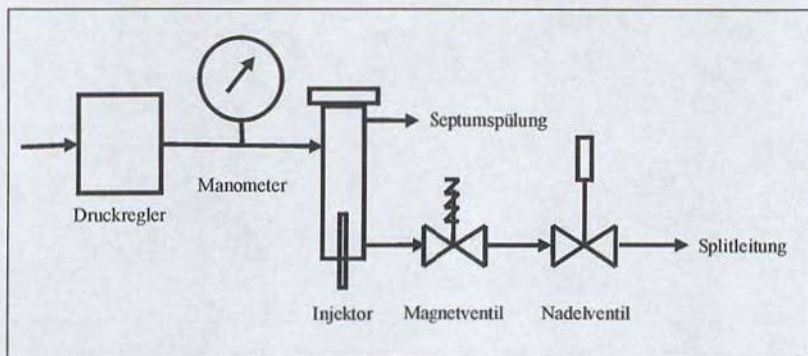


Abbildung 14: Vordruckregelung.

Bei der Hinterdruckregelung wird der Gasfluß zum Injektor durch einen Flußregler eingestellt. Der Hinterdruckregler in der Splitleitung hält der Druck aufrecht. Die Differenz zwischen dem eingestellten Gesamtfluß und dem Säulenfluß fließt über die Splitleitung ab.

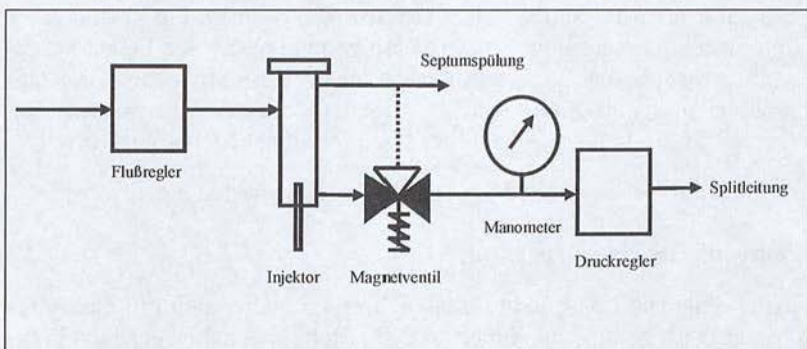


Abbildung 15: Hinterdruckregelung mit eingeschaltetem Splitfluß.

Die Septumspülleitung kann durch ein Magnetventil zur Splitleitung durchgeschaltet werden, so daß der Gasfluß vom Flußregler nun, bis auf den Säulenfluß, am Injektor vorbeigeführt wird.

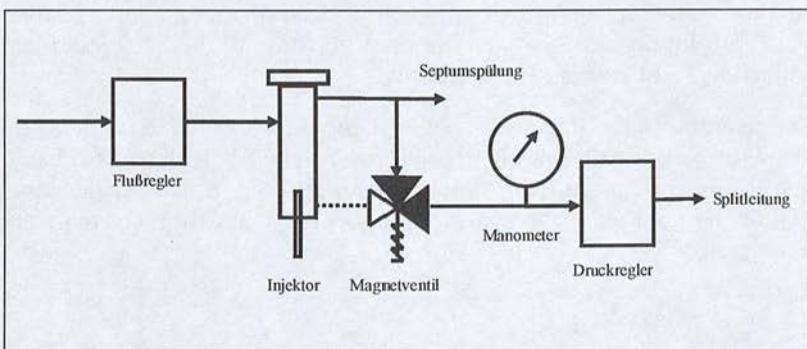


Abbildung 16: Hinterdruckregelung mit ausgeschaltetem Splitfluß.

Bei der Hinterdruckregelung ist somit der Gesamtfluß immer gleich, er fließt nur bei eingeschaltetem Splitfluß über einen anderen Weg ab als bei abgeschaltetem Splitfluß.

Vorsicht: Vor- und Rückdruckregler sind konstruktiv verschieden und können daher nicht gegeneinander ausgetauscht werden.

Vorteile der Vordruckregelung liegen in der einfachen Druckprüfung durch Kurzschließen von Splitleitung und Septumspülung mittels eines druckfesten Schlauchs. Weiter fließt bei ausgeschaltetem Split das Trä-

gergas nur über die Säule, man spart also Gas. Der größte Vorteil einer Hinterdruckregelung liegt im Verhalten gegenüber Lecks: Selbst bei einem katastrophalen Leck kann nicht mehr Gas entweichen, als am Flußkontroller eingestellt wurde. Vor allem bei der Verwendung von Wasserstoff als Trägergas ist das ein beträchtlicher Sicherheitsvorteil.

Für die Analysenergebnisse sind beide Regelungsarten gleichwertig.

Elektronische Druckregelung

Fast alle neuen Gaschromatographen werden heute auch mit elektronischer Druckregelung angeboten. An die Stelle mechanischer Druckregler tritt hier ein elektronischer Drucksensor und ein Proportionalventil. In Abhängigkeit von dem gemessenen und dem Solldruck wird das Proportionalventil gesteuert. Elektronische Druckregelungen können als Vor- oder Hinterdruckregler konstruiert sein.

Der größte Vorteil der elektronischen Regelung liegt in der exakten Wiederholbarkeit der Druckeinstellungen: Die Drücke werden mit der Methode abgespeichert. Sie ermöglicht Druckprogramme zur schnelleren Überführung der Analyten aus dem Injektor auf die Säule oder zur schnelleren Elution von Hochsiedern.

Die elektronische Regelung regelt Druckschwankungen wesentlich schneller aus als die mit einer gewissen Trägheit behafteten mechanischen Regler. Dies ist jedoch nicht immer ein Vorteil: Die Regler können bei Druckstößen, wie zum Beispiel bei einer Injektion, ins Schwingen geraten.

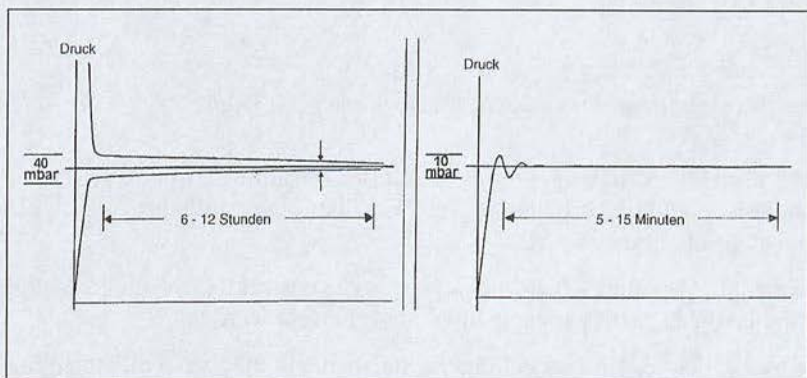


Abbildung 17: Regeleigenschaften von Druckreglern.

Dieses Problem kann durch den Einbau eines Puffervolumens zwischen dem Regler und dem Injektor behoben werden. Der Regler reagiert dann träger auf Druckstöße, die sich somit vor einem Reglereingriff wieder abbauen können.

Vorsicht: In der Splitleitung eingebaute Flußsensoren sind oft nicht druckbeständig. Die Splitleitung darf in diesem Fall nicht für eine Druckprüfung verschlossen werden, da sonst der Sensor zerstört werden kann. Fragen Sie im Zweifelsfall beim Hersteller Ihres Gaschromatographen nach. Bei einigen neueren Gaschromatographen werden auch die Detektorgase elektronisch geregelt.

GC mit Druckreglern nachrüsten

Nicht nur bei der Umrüstung alter Gaschromatographen von gepackten Säulen auf Kapillaren stellt sich die Frage nach den richtigen Druckreglern. Welcher der mechanischen Regler ist für eine bestimmte Aufgabenstellung geeignet, oder sind elektronische Regler zu verwenden?

Mechanische Regler mit Metallmembranen

Diese Druckregler mit Metallmembran oder Metallfaltbalg sind die am häufigsten eingesetzten Reglertypen. Die Gehäuse bestehen in der Regel aus Aluminium oder Messing, die Membran aus Edelstahl. Die Membran wird mit O-Ringen aus Viton gedichtet. So ist eine ausreichend hohe Gasreinheit gewährleistet.

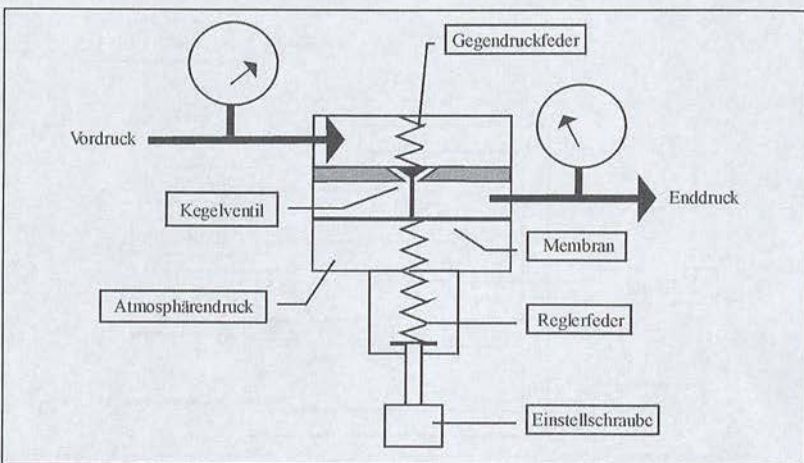


Abbildung 18: Aufbau eines Membrandruckminderers.

Die Membran wird auf der einen Seite vom Atmosphärendruck und der Einstellfeder belastet, auf der anderen Seite von der Gegendruckfeder. Sinkt der Druck im Niederdruckbereich unter den eingestellten Wert, öffnet die Regelfeder das Kegelveil. Steigt der Druck zu stark, so wird die Membran samt der Regelfeder zurückgedrückt, das Kegelveil schließt wieder. Die meisten dieser Regler für den Einsatz in Gaschromatographen sind für einen Druckbereich von 0–4 bar ausgelegt. Dieser Bereich ist eigentlich für gepackte Trennsäulen richtig, für Kapillarsäulen wäre ein Bereich von 0–1,6 bar geeigneter. Die Hersteller setzen sie dennoch ein, da sie immer noch mit der Verwendung gepackter Trennsäulen rechnen und dafür nicht 2 verschiedene Druckregler auf Vorrat halten wollen. Ein solcher Regler kostet etwa 350 DM. Ihr Nachteil liegt in einer langsamen Reglercharakteristik, einer gewissen Drift und, bei deformierter Membran, regelrechten Drucksprüngen. Verbesserte Leistungen werden erreicht, wenn man die Membranfläche stark vergrößert. Diese Membranen sind als Faltenbalg ausgelegt. Bei nicht allzu hohen Ansprüchen an die Retentionszeitstabilität sind diese Regler auch für die Trägergasregelung einzusetzen. Wegen Membranwechsel siehe auch Membranen für Gasdruckregler.

Mechanische Regler mit Prallplatte

Die konstruktiv bedingten Nachteile der Membranregler sind schon seit Jahrzehnten bekannt. Daher wurden auch Alternativen entwickelt. Siemens hat diesen Typ Prallplattenregler genannt.

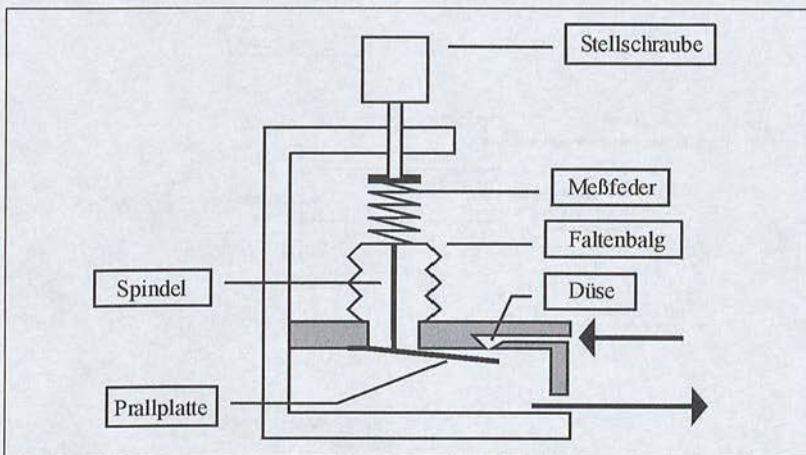


Abbildung 19: Prallplattenregler.

Besonderheiten des Siemens-Reglers sind eine temperaturkompensierte Meßfeder, die Prallplatte und die Düse, durch die das Gas mit extrem hoher Geschwindigkeit strömen muß. Die Prallplatte bewegt sich bis zum Maximalausschlag lediglich 1–2 mm. Dies ist mit ein Grund für das schnelle und präzise Regelverhalten. Der Regler wird als Einschub mit einem digitalen Zählwerk geliefert. Er ist in zwei Druckbereichen, von 0–6 bar und von 0–12 bar, erhältlich. Sein Preis liegt allerdings bei über 1000 DM. Wer sehr stabile Retentionszeiten benötigt, sollte einen dieser Regler für die Trägergasregelung einsetzen.

Ein einfaches Experiment zeigte die ausgezeichneten Regeleigenschaften dieser Module. Ein FID wurde über einen solchen Regler mit Make-up-Gas versorgt, das FID-Signal wurde über einen Schreiber verfolgt. Der Druck wurde mit dem Regler so lange erhöht, bis die Flamme im FID ausging. Die Flamme erlosch in jedem Versuch genau bei einem Wert von 273 auf dem Zählwerk, gleichgültig ob die Druckerhöhung schnell oder langsam erfolgte.

Elektronische Druckregler

Schon seit 1977 wurden im Institut elektronische Flußregler eingesetzt. Diese wurden später zu Druckreglern modifiziert. Auf den Einsatz als Druckregler für Gaschromatographen wurde wegen der Größe der Regler und wegen der hohen Kosten jedoch verzichtet. Inzwischen hat die Massenproduktion hier für eine Verringerung der Preise gesorgt, zudem sind die Module inzwischen wesentlich kleiner. Die Hersteller von Gaschromatographen haben diese Module weiterentwickelt und setzen sie in ihren Geräten ein. Diese speziellen Lösungen kann man jedoch nicht nachrüsten.

Für die Nachrüstung bieten mehrere Zubehörhändler elektronische Gasdruckregelungen für einige Gaschromatographen an. Vor kurzem wurde uns jedoch vom Ingenieurbüro Wagner (Hitec) mitgeteilt, daß ab sofort ein sehr preisgünstiges Angebot für elektronische Regler ausgearbeitet wird. Diese Regler sind speziell für gaschromatographische Anwendungen geeignet – man muß nur hartnäckig danach fragen.

Damit sollte eine Umrüstung auch älterer Gaschromatographen nicht mehr am Preis scheitern. Die verbesserten analytischen Fähigkeiten des so umgebauten Geräts können die Kosten rechtfertigen.

Bezugsquelle: Ing. Büro Wagner (Hitec, Bronkhorst)

Metallmembranen für Gasdruckregler

Es passiert gelegentlich, daß nach einer Störung in der Gasversorgung der Gasdruck nicht mehr eingestellt werden kann. Die Ursache liegt meist in einer mechanischen Deformation der Membran im Gasdruckregler. Statt einer flachen Platte findet man nun ein hutähnliches Gebilde im Druckminderer. Dieses Gebilde kann den Druck nicht mehr ausregeln, es springt wie ein Knackfrosch hin und her.

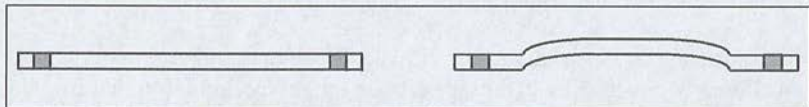


Abbildung 20: Membranfolie 0,1 mm Edelstahl, neu und deformiert mit Knackfrosch-Effekt.

Der Auslöser für die Deformation ist gewöhnlich der fehlende Gasdruck auf der Versorgungsseite. Die andere Seite ist durch eine Feder belastet: Fällt der Gegendruck des Gases plötzlich ab, kann die Membran durch die Feder deformiert werden. Sie sollten daher stets auf den Versorgungsdruck achten und den Gasdruckregler langsam entspannen, wenn der Gasdruck abgesenkt werden soll.

Flaschendruckregler bis 200 bar sollten nur beim Hersteller oder einem autorisierten Fachbetrieb repariert werden. Membrandruckregler für Gaschromatographen mit einem Druckbereich bis etwa 5 bar kann man selbst reparieren.

Edelstahlfolien mit einer Dicke von 0,1 mm bekommt man zum Beispiel bei Hommel. Ein passendes Folienstück wird mit einer starken Schere ausgeschnitten und zwischen zwei Formplatten mit dem Bohrmuster des Druckreglers eingespannt.

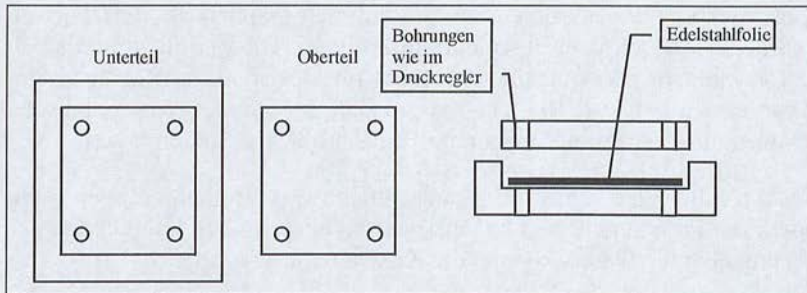


Abbildung 21: Bohrschablone für dünne Metallmembranen.

Wenn die Folie fest zwischen den beiden Formplatten eingespannt ist (Schraubstock), können die Löcher spannungsfrei gebohrt werden. Nach dem Zusammenbau des Druckreglers sollten eventuell überstehende scharfe Kanten der Folie abgeschliffen werden.

Bezugsquelle: Hommel

Eigenbau-Gasmodul mit Quetschkapillare

Auch ältere Gaschromatographen lassen sich sehr gut zu vollautomatischen Analysensystemen umrüsten, besonders dann, wenn die Analyse unter isothermen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die Automatisierungsbausteine werden unter „Dosiertechnik nach Deans“ beschrieben (Kapitel 9).

Gewisse Probleme bereitet jedoch die Gasversorgung im Gerät. Gerade die Zufuhr von Detektorgasen schwankt bei älteren Geräten. Dadurch verändert sich aber auch die Detektorantwort auf einen Analyten. Wenn man sich besondere Mühe mit einer gut reproduzierbaren Probenaufgabemethode macht, darf dies nicht durch instabiles Detektorverhalten zunichte gemacht werden. Wir verweisen hier besonders auf die Empfindlichkeit des FID gegenüber Schwankungen in der Wasserstoffversorgung hin (Siehe Jentsch/Otte, Detektoren in der Gaschromatographie/1970).

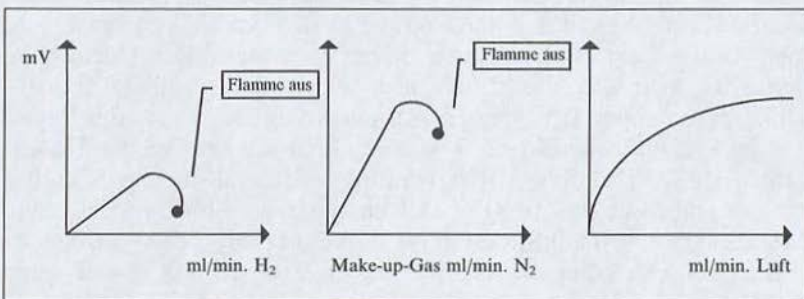


Abbildung 22: Schematische Darstellung der Empfindlichkeit eines FID gegenüber den Detektorgasflüssen.

Die Kombination von Flaschendruckregler und Nadelventil ist somit inakzeptabel. Es ist in einem solchen Fall empfehlenswert, ein Gasversorgungsmodul selbst zu bauen. Ein Druckregler allein ist nicht imstande, einen Durchfluß von etwa 20 ml/min Wasserstoff zu regeln. Zwi-

schen Druckregler und Detektor muß eine Restriktion eingebaut werden. Eine Restriktion kann entweder ein Stück Quarzkapillare mit sehr niedrigem Innendurchmesser sein ($< 100 \mu\text{m}$) oder eine zusammengequetschte Edelstahlkapillare.

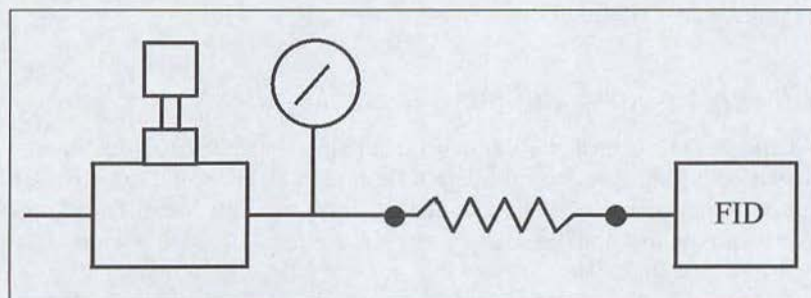


Abbildung 23: Prinzipdarstellung eines Gasversorgungsmoduls mit Restriktion.

Jetzt kann man einen Gasdruck von z. B. 2 bar einstellen, durch die Restriktion ergibt sich ein geringer, definierter Gasfluß von z.B. 20 ml/min. Der jeweilige Fluß hängt von der Stärke der Quetschung und vom Vordruck ab.

Dazu wird ein etwa 15 cm langes Stück Edelstahlkapillare mit einem Außendurchmesser von 1,6 mm **im mittleren** Bereich in einen Schraubstock mit geschliffenen Backen eingespannt und flachgepreßt. Die Enden der Restriktion müssen rund bleiben, da sie sich sonst nicht mehr in das Gasmodul einbauen lassen. Nach der ersten Quetschung verbindet man die Restriktion über einen dickwandigen Siliconschlauch mit einem Druckregler – es kann ruhig ein preiswerter Regler aus der Preßlufttechnik sein – und kontrolliert mit einem Seifenblasenzähler den Durchfluß bei 1 bar Vordruck. Man muß mehrmals kräftig zusammenpressen, bis die gewünschten, niedrigen Flüsse erreicht sind. Meistens wird man mit Stickstoff oder Preßluft prüfen, der Wasserstofffluß ergibt sich dann näherungsweise zu 3mal dem Stickstoff- oder Luftfluß.

Wenn man den Restriktor zu stark gepreßt hat, kann man die Quetschung wieder aufweiten, indem man die Kapillare um 90° dreht, und den Querschnitt durch leichtes Quetschen wieder etwas öffnet. Erst wenn der gewünschte Gasfluß annähernd erreicht ist, wird der Restriktor in das Modul eingebaut. Anschließend wird der Gasfluß mit dem Betriebsgas bei verschiedenem Vordruck bestimmt.

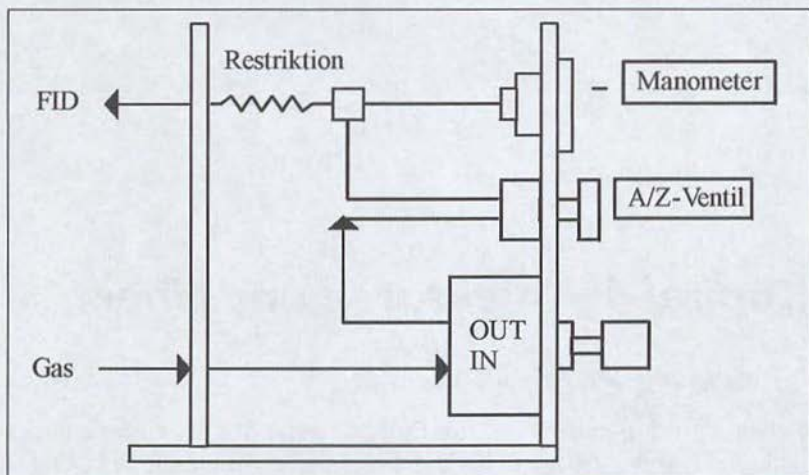


Abbildung 24: Schematische Darstellung eines fertig aufgebauten Gasversorgungsmoduls zum Nachrüsten mit Druckregler, Manometer und Restriktion.

Bezugsquelle: Manometer von Riegler, Druckregler vom Zubehörhandel, A/Z-Ventile von DANI (Deutschland)

Kapitel 4 – Injektoren und Liner

Aufgabe großer Probevolumina

Manchmal bekommt man es mit Proben zu tun, die so stark verdünnt sind, daß man sie bei den GC-üblichen Aufgabevolumina nicht direkt analysieren kann. Solche Proben müssen vor der Analyse angereichert werden. Dafür stehen zahlreiche bewährte externe Anreicherungsverfahren zur Verfügung. Diese haben jedoch einige Nachteile. Sie sind arbeitsaufwendig und anfällig gegen Verlust und Kontamination. Es gibt jedoch Verfahren, bei denen die Anreicherung der Proben im Gaschromatographen durch Eliminierung des Lösemittels möglich ist. Ein großes Probevolumen wird aufgegeben und der Großteil des Lösemittels mit verschiedenen Verfahren unter Zurückhaltung der Analyten ausgeschleust.

On-Column-Aufgabe

Hierfür wird ein konventioneller On-Column-Injektor mit unbeschichteten, deaktivierten Vorsäulen in Längen von 20 bis 50 Metern ausgestattet. Die Probe wird mit einer Spritze langsam – das heißt, mit einer Geschwindigkeit, die die Säule nicht flutet – in die Vorsäule injiziert. Die Ofentemperatur liegt wie bei der herkömmlichen On-column-Injektion unterhalb der Siedetemperatur des Lösemittels. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, beginnt das Temperaturprogramm.

Das Lösemittel bleibt in einer dünnen Schicht an der Wand der Kapillare zurück und verdampft von der Injektorseite her in den Trägergasstrom. Flüchtige Substanzen können zwar mitverdampfen, werden jedoch in dem Lösemittelfilm, der eine starke Retentionskraft besitzt, wieder gelöst. Erst mit dem letzten verdampfenden Lösemittel werden diese als scharfe Aufgabebande freigesetzt. Schwerflüchtige Analyten bleiben an der Wand zurück und werden im Laufe des Temperaturpro-

gramms verdampft. Wenn sie die analytische Säule erreichen, werden sie durch die plötzlich vorhandene Retentionskraft der stationären Phase fokussiert.

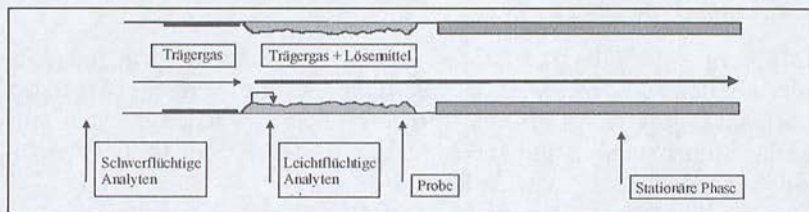


Abbildung 25: Verdampfung im On-column-Interface.

Abhängig vom Innendurchmesser und von der Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases kann eine desaktivierte Vorsäule 3...7 µl Lösung pro Meter aufnehmen. Das heißt, daß bei Vorsäulen bis 50 Metern Länge, Proben bis zu einem Gesamtvolumen von etwa 350 µl injiziert werden können. Meistens werden nur Proben bis 100 µl aufgegeben, da sonst die Verdampfungszeiten sehr lang werden und die vergrößerte Aufgabemenge keinen großen Vorteil mehr bringt. Voraussetzung ist allerdings, daß die Vorsäule von dem Lösemittel benetzt wird, da sich sonst Lösemitteltröpfchen an der Wand bilden und als Flüssigkeit die stationäre Phase der Trennsäule erreichen.

Bei der Aufgabe der Probe ist darauf zu achten, daß die Flüssigkeit nicht schneller aufgegeben wird, als das Trärgas sie in der Kapillare vom Aufgabepunkt wegfördern kann. Sonst besteht die Gefahr, daß der Injektor geflutet wird. Moderne Autosampler verfügen meist über die Möglichkeit einer geschwindigkeitsprogrammierten Probenaufgabe.

Die Verdampfungszeiten sind bei dieser Methode lang, sie können 15 Minuten übersteigen. Wesentlich verkürzt werden sie durch die Einführung eines sogenannten „Early Vapor Exit“, einem zusätzlichen Dampfausgang zwischen Vorsäule und analytischer Säule. Dieser bleibt während der Verdampfungszeit offen und entfernt die Lösemitteldämpfe aus dem System. Durch den verringerten Flußwiderstand steigt die Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases und damit auch die Verdampfungsgeschwindigkeit. Kurz vor dem Ende der Verdampfung wird der Ausgang geschlossen und das Temperaturprogramm gestartet.

Diese Methode ist einfach im Aufbau und erfordert, sofern ein On-Column-Injektor bereits vorhanden ist, keine weiteren Instrumente. Es ist möglich, damit auch sehr leichtflüchtige Analyten zu erfassen. Sehr

verdünnte Proben können wegen der begrenzten Aufgabemenge nicht analysiert werden.

Das Loop-Type-Interface

Das Loop-Type-Interface ist das am häufigsten verwendete Interface für die Aufgabe großer Probevolumina. Da die Verdampfungsraten hoch sind – bis zu 400 $\mu\text{l}/\text{min}$ werden erreicht –, können mit ihm sehr große Probemengen aufgegeben werden. Bis zu 20 ml Probevolumen wurden schon ohne Probleme überführt.

Bei dieser Methode wird die Probe nicht direkt injiziert, sondern in eine Probeschleife injiziert und in den Trägergasstrom überführt.

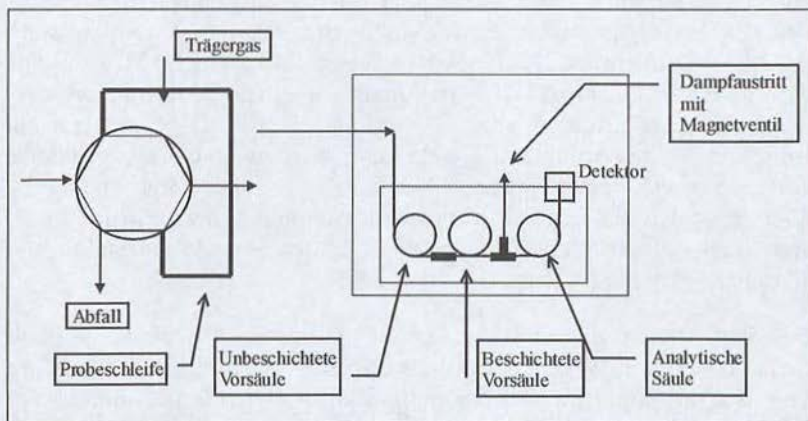


Abbildung 26: Loop-Type-Interface in Stellung „warten“.

Die Kapillare wird direkt durch die Wand des GC-Ofens geführt. Der Ofen ist auf eine Temperatur über dem Lösemittelsiedepunkt eingestellt. Das eigentliche Interface besteht aus zwei Vorsäulen, einer desaktivierten, unbeschichteten Vorsäule und einer beschichteten Vorsäule. Zwischen der Vorsäulenkombination und der analytischen Säule befindet sich ein mit einem Magnetventil schaltbarer Dampfaustritt. Der Dampfaustritt ist nicht unbedingt erforderlich, beschleunigt aber die Verdampfung erheblich. Wenn ohne Dampfaustritt gearbeitet wird, erübrigt sich auch die beschichtete Vorsäule.

Bei der Aufgabe tritt die Probe als Pfropfen durch die Kapillare in den Ofen ein. Durch die hohe Temperatur beginnt das Lösemittel von der Front her zu verdampfen. Wenn der dadurch aufgebaute Druck dem des Trägergases entspricht, stoppt der Lösemittelpfropfen. Das verdampfte

Lösemittel entweicht größtenteils durch den geöffneten Dampfaustritt, ein erheblich kleinerer Anteil gelangt auf die analytische Säule. Wenn die Verdampfung beendet ist, wird der Dampfaustritt geschlossen und das Temperaturprogramm gestartet.

Da bei dieser Technik das Lösemittel von der Vorderseite her verdampft, fehlen fokussierende Lösemittelleffekte. Leichtflüchtige Substanzen verdampfen mit dem Lösemittel und gehen verloren. Mittelflüchtige Substanzen können in der beschichteten Vorsäule fokussiert werden, sofern sie während der Verdampfung keine merkliche Wandergeschwindigkeit auf der stationären Phase haben. Ansonsten können sie ebenfalls verloren gehen oder erscheinen als verbreiteter Peak. Verloren gehen bei dieser Technik Substanzen bis zu einem Siedepunkt von ca. 130 °C über dem Lösemittelsiedepunkt. Schwerflüchtige Analyten werden an der Verdampfungsstelle an der Kapillarwand deponiert und im Laufe des Temperaturprogramms freigesetzt.

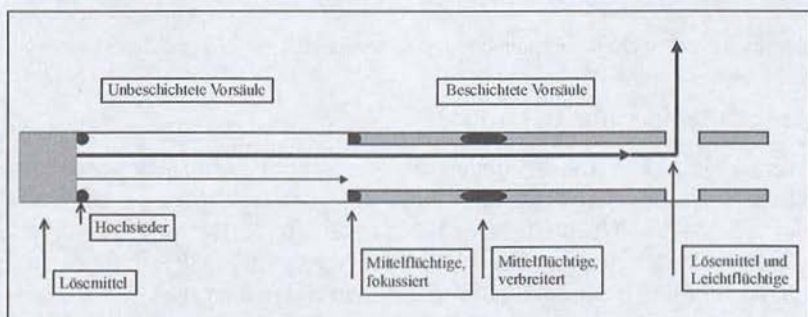


Abbildung 27: Verdampfungsverhalten des Loop-Type-Interface.

Es gibt mehrere Faktoren die bei dieser Technik unbedingt zu beachten sind. Der wichtigste ist die Aufgabetemperatur.

Aufgabetemperatur zu niedrig:

Wenn die Aufgabetemperatur zu niedrig ist, breitet sich ein Teil der aufgegebenen Probe vor der Lösemittelfront an den Kapillarwänden als dünner Film aus. Wenn diese Flüssigkeit die beschichtete Vorsäule erreicht, können die dort deponierten Analyten nicht mehr fokussiert werden. Breite und gesplittete Peaks resultieren daraus, wie in Abbildung 28 zu sehen ist. Bei 85 °C sind alle Peaks verbreitert, bei 90 °C nur noch Decan. Decan lässt sich bei 90 °C nicht mehr fokussieren.

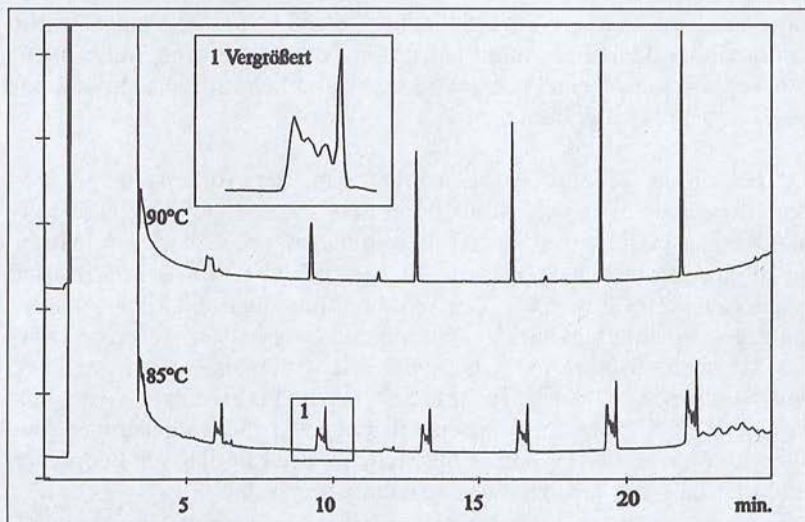


Abbildung 28: Chromatogramme eines n-Alkanstandards (Decan bis Cosan) bei verschiedenen Aufgabetemperaturen.

Aufgabetemperatur zu hoch:

Wenngleich die Auswirkungen einer zu hohen Aufgabetemperatur nicht so dramatisch erscheinen wie die einer zu tiefen, so entstehen doch erhebliche Nachteile. Die Verluste an leichtflüchtigen Analyten steigen. Da der limitierende Faktor der Verdampfungsgeschwindigkeit die Abfuhr der Lösemitteldämpfe aus dem System ist und sich die Viskosität von Gasen mit der Temperatur erhöht, sinken auch die Verdampfungsraten. Es sollte daher immer die niedrigstmögliche Aufgabetemperatur gewählt werden. Innerhalb sehr kleiner Temperaturänderungen (z. T. schon bei 1 °C Differenz) kann der Umschlag zwischen gestörter und guter Chromatographie erfolgen.

Weniger kritisch ist die Schließzeit des Dampfaustritts: Substanzen, die bei der Aufgabetemperatur scharfe Peaks ergeben, besitzen eine sehr geringe Mobilität auf der retardierenden Vorsäule und können deshalb nur bei sehr langen Öffnungszeiten des Dampfaustritts verlorengehen.

Das Probenaufgabeventil kann eine Quelle von Problemen sein. Es bleibt immer ein wenig Lösemittel im Ventil zurück, das im Laufe der Zeit mit dem Trägergas auf die Säule gelangt. Dort kann es einerseits die chromatographischen Bedingungen auf der Säule verändern, andererseits ergibt es, je nach Detektor, selbst ein Signal. Dies erzeugt ex-

trem breite Lösemittelpeaks sowie eine hohe Basislinie. Daher ist es günstig, eine Rückspülung des Aufgabeventils einzubauen. Dabei sollten alle ungeheizten Bereiche rückgespült werden, der Rückspülpunkt sollte also im Ofen liegen.

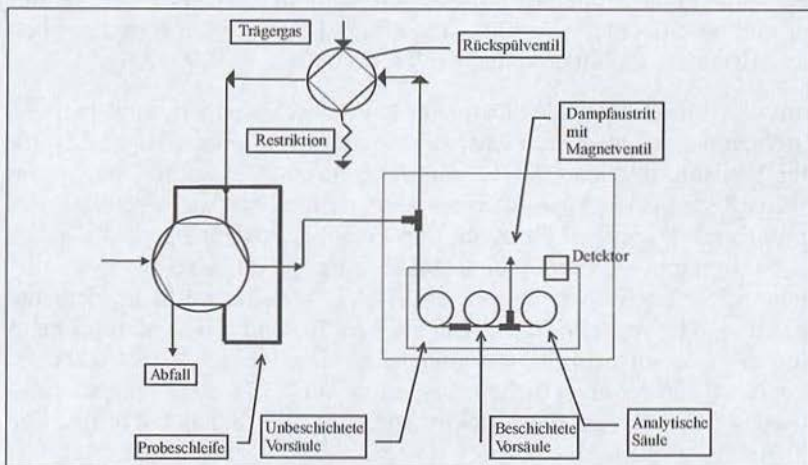


Abbildung 29: Rückspülung der Probeschleife.

Das Trägergas drückt die Probe auf die Säule. Anschließend wird die Rückspülung umgeschaltet, das Trägergas fließt jetzt durch das T-Stück auf die Säule sowie durch das Probeventil und den Restriktor ins Freie. Der Restriktor darf nur Flüsse im Bereich von einigen $\mu\text{l}/\text{min}$ zulassen, ansonsten wird während der Aufgabe Probe entweichen. Geeignet sind Restriktoren aus der Extraktion/Chromatographie mit überkritischen Fluiden. Ergebnisse mit und ohne Rückspülung zeigt das folgende Chromatogramm.

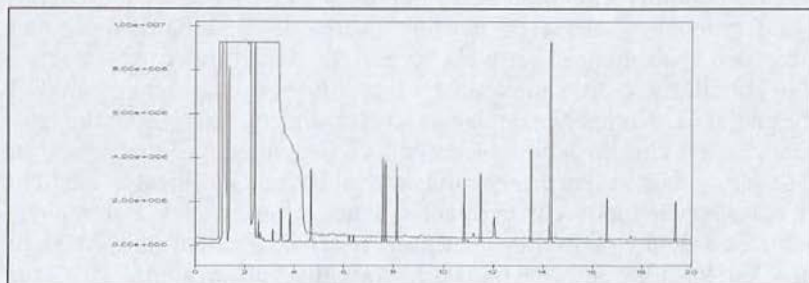


Abbildung 30: Oberes Chromatogramm: 200 μl Hexan ohne Rückspülung aufgegeben; Unteres Chromatogramm: 200 μl Hexan + Chlorbenzol mit Rückspülung.

Ein Zwischending zwischen On-Column-Aufgabe und Loop-Type-Interface ist die von CE-Instruments automatisierte partiell konkurrierende Verdampfung. Instrumentell besteht sie aus einem Autosampler mit programmierbarer Aufgabegeschwindigkeit und einem On-Column-Injektor mit einer daran angeschlossenen Kombination aus unbeschichteter und retardierender Vorsäule und einem Early Vapour Exit zwischen der Vorsäulenkombination und der Trennsäule.

Um die Eliminierung des Lösemittels zu beschleunigen, liegt hier die Ofentemperatur über dem Lösemittelsiedepunkt, jedoch zu niedrig für die Verdampfung von der Lösemittelfront aus. Das ergibt nach dem Szenario des Loop-Type-Interface eine sich vorwärtsbewegende Lösemittelfront. Da jedoch die Probe von einem Autosampler geschwindigkeitsprogrammiert nur in dem Maße aufgegeben wird, wie sie verdampft, bleibt die Lösemittelfront effektiv stehen und kann nicht die retardierende Vorsäule fluten. Ein Teil des Lösemittels verdampft nicht von der Lösemittelfront aus, sondern spreizt sich an den Wänden der Kapillare vor der eigentlichen Lösemittelfront. Dieses Lösemittel refokussiert die Analyten sehr effektiv und erlaubt es, selbst leichtflüchtige Analyten zu erfassen.

Dieses Verfahren ist vollautomatisiert, die Parameter von Trägergasdruck, Trägergasfluß, Splitzeit und Aufgabetemperatur werden von der Software des Autosamplers für jedes Lösemittel errechnet. Die partiell konkurrierende Verdampfung ist sehr empfindlich gegen eine Veränderung der Anfangsparameter. Es ist daher praktisch unmöglich, sie mit Handinjektion durchzuführen.

Temperaturprogrammierbarer Injektor

Der temperaturprogrammierbare Injektor, auch PTV (engl. Programmable Temperature Vaporiser) genannt, wurde 1979 als Aufgabesystem für große Probemengen erstmals vorgestellt. Trotz seiner unbestreitbaren Vorteile, wie diskriminierungsfreier Aufgabe und geringer Zerfall thermolabiler Komponenten, hat er lange keine größere Verbreitung gefunden. Seit einigen Jahren bieten jedoch fast alle GC-Hersteller einen PTV an. Er ist einem herkömmlichen Split/Splitlos-Injektor ähnlich, besitzt jedoch meist ein geringeres Innenvolumen. Der Hauptunterschied zu dem Split/Splitlos-Injektor besteht darin, daß die Probe in den kalten Injektor gegeben wird. Anschließend wird der PTV zur Überführung der Probe auf die Säule sehr schnell aufgeheizt. Das Lösemittel kann dabei auf verschiedene Weise eliminiert werden.

PTV-Solvent-Split-Injektion

Diese Methode ist die älteste und die am häufigsten eingesetzte Methode zur Aufgabe großer Probemengen mit dem PTV. Die Vorsäule des Injektors wird mit Quarzwolle oder mit Adsorbentien gepackt. Bei geöffnetem Splitausgang und einem Splitstrom von etwa 600 ml/min wird die Probe in die Packung injiziert. Der Split bleibt offen, bis der Großteil des Lösemittels verdampft ist. Dann wird der Ausgang geschlossen und der Injektor zur Überführung der Analyten auf die Trennsäule aufgeheizt.

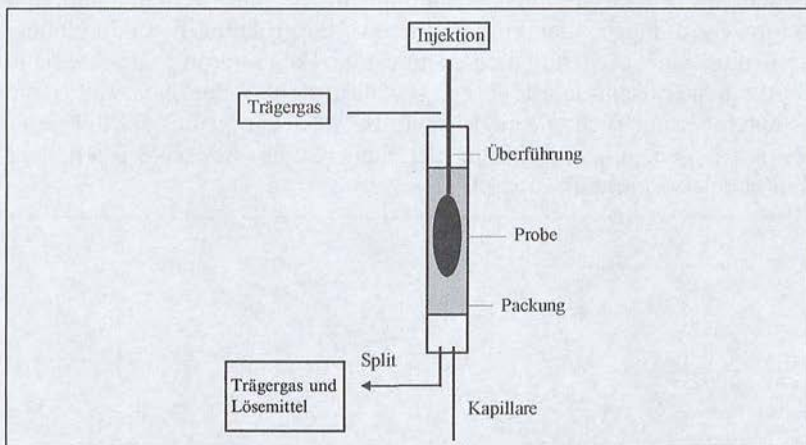


Abbildung 31: PTV-Solvent-Split-Injektion.

In den Injektor kann maximal nur so viel aufgegeben werden, wie die Packung sicher zurückhalten kann. Die Menge ist abhängig vom Innenvolumen des Injektors und liegt, je nach Bauart, zwischen 20...200 μl . Größere Mengen müssen langsam, d. h. in dem Maße wie die Flüssigkeit durch Verdampfen aus dem Injektor entfernt wird, aufgegeben werden. Die Verdampfungsgeschwindigkeit im Injektor ist hoch, sie kann je nach Trägergasfluß bis etwa 500 $\mu\text{l}/\text{min}$ (für Hexan) erreichen.

Quantitative Wiederfindung kann für Analyten ab Tridecan erreicht werden, die Wiederfindung für leichter flüchtige Substanzen kann erhöht werden, indem der Injektor statt mit Glaswolle mit festen Adsorbentien, wie etwa Tenax, gepackt wird. Dadurch wird allerdings die Retentionskraft im Injektor so erhöht, daß Hochsieder eventuell in nicht mehr akzeptabler Zeit desorbiert werden können.

PTV-Splitless-Injektion

Bei der splitlosen Injektion mit dem PTV muß die gesamte Lösemittelmenge über die Säule verdampfen. Da der Trägergasfluß hierbei erheblich geringer ist als bei der Solvent-Split-Injektion, ist die Verdampfungszeit für gleiche Probevolumina entsprechend höher. Der Vorteil dieser Aufgabetechnik besteht darin, daß auch Analyten mit einem Siedepunkt knapp über dem Lösemittelsiedepunkt genauso wie Hochsieder quantitativ erfaßt werden können. Bei PTV mit geringem Innendurchmesser (ca. 1 mm) kann die Ofentemperatur über der des PTV liegen, da dieses Volumen schnell genug gespült werden kann, um schmale Anfangsbanden zu garantieren. Bei größeren Innendurchmessern muß sie tief genug liegen, um eine Fokussierung der Analyten durch den Lösemittelleffekt zu gewährleisten. Allerdings sollte die Ofentemperatur nicht so niedrig wie bei konventioneller splitloser Injektion liegen, um die Flutung der Säule durch exzessive Rekondensation des Lösemittels zu verhindern.

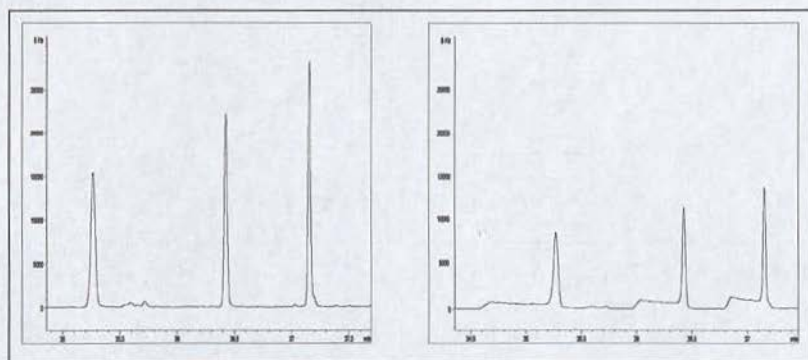


Abbildung 32: Rechts: „Spanische Stühle“, erzeugt durch geflutete Säule; Links: Ungestörtes Chromatogramm zum Vergleich.

Der PTV toleriert gleichermaßen große und kleine Probevolumina. Im Gegensatz zu den Kapillarmethoden ist der PTV prinzipiell wasser- und säureverträglich. Da die Injektorpackung schnell ausgewechselt werden kann, ist der PTV wenig verschmutzungsanfällig. Sein besonderer Vorteil ist die große Flexibilität. Ohne Änderungen im Aufbau läßt er durch veränderte Programmierung verschiedene Aufgabemodi zu.

Als Nachteile zu nennen sind der recht hohe Preis eines PTV sowie die nicht ganz einfache Bedienung. Für einen effizienten Einsatz sind die Parameter Aufgabetemperatur, Injektionsgeschwindigkeit, Splitstrom

und Splitzeit zu optimieren. Die folgende Anwendung für den PTV wurde den Autoren freundlicherweise von Prof. Dr. Engewald, Universität Leipzig, und Mitarbeiter zur Verfügung gestellt.

Anwendung: In-Vial-Extraktion

Die In-Vial-Extraktion ist eine Kombination der Flüssig-Flüssig-Extraktion im Fläschchen eines Autosamplers mit anschließender Large-Volume-Injektion. Nach der Extraktion wird die organische Phase durch einen Sampler mit programmierbarer Entnahmehöhe im Probenfläschchen automatisch entnommen und nahezu vollständig in den Injektor überführt. Die In-Vial-Extraktion ist eine einfache und unkomplizierte Form der Probenvorbereitung, die in Kombination mit der Dosierung großer Probevolumina Bedeutung erlangt hat. Das Verfahren umfaßt die folgenden Schritte:

1. Probe und Extraktionsmittel werden in ein Autosamplerfläschchen gegeben.
2. Durch Schütteln des Probengefäßes im Rüttler oder manuell werden die Analyten aus der Wasserprobe extrahiert. Aufgrund des günstigen Phasenverhältnisses, das in der Größenordnung von 1:1 liegt, sind die Extraktionszeiten sehr kurz.
3. Das Probengefäß wird zentrifugiert und in den Autosampler gestellt.
4. Durch die programmierbare Eintauchtiefe der Spritzennadel entnimmt der Sampler die organische Phase und injiziert den Extrakt mit einer definierten Geschwindigkeit in den PTV-Injektor.
Der Lösungsmitteldampf wird über den Splitausgang ausgeblendet, wobei die Analyten im Insert angereichert und anschließend thermisch desorbiert werden.

Bei der In-Vial-Extraktion bleibt der Großteil der unverdampfbaren Wasserinhaltsstoffe (z. B. Salze, Schwebstoffe) in der wäßrigen Phase und gelangt nicht in den Injektor. Über die Auswahl des organischen Lösungsmittels hat man prinzipiell die Möglichkeit, die Selektivität des Verfahrens bei der Abtrennung der Analyten von der Matrix gezielt zu beeinflussen.

Beispiel: Extraktion von Triazinen

700 µl der Wasserprobe wurden in einem 1,5 ml Autosamplerfläschchen mit 450 µl TBME versetzt, eine Minute geschüttelt und danach zentrifugiert. Unter Verwendung des Large-Volume-Samplers wurden

300 µl der organischen Phase entnommen (Entnahmehöhe im Vial 24,7 mm) und mit 250 µl/min bei einem Splitfluß von 350 ml He/min und einer Temperatur von 50 °C in das Kaltaufgabesystem injiziert. Nach einer zusätzlichen Ausblendzeit von 0,6 min (Stop-Flow-Modus) wurde der Injektor mit 12 °C/s auf 300 °C geheizt (für 5 min); die Splitloszeit betrug 1,5 min.

In Abbildung 33 ist das Chromatogramm einer gespikten Wasserprobe nach In-Vial-Extraktion mit TBME dargestellt.

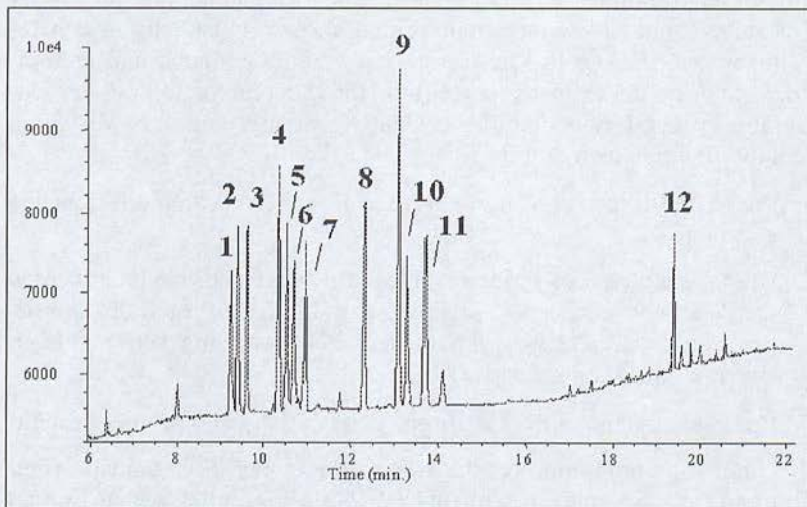


Abbildung 33: IVE von Triazinen ($c = 0,5 \mu\text{g/l}$, Peaknummer siehe Tabelle 2). Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. Engewald, Universität Leipzig. Literatur: J. Teske, J. Efer, W. Engewald; *Chromatographia* **47** (1998), 35.

Tabelle 2 zeigt, daß an gespikten Wasserproben einer Konzentration von $0,5 \mu\text{g/l}$ Wiederfindungsraten von annähernd 99–108 % und durchschnittliche relative Standardabweichungen unter 7 % erzielt wurden ($n=4$). Eine Ausnahme bildet Hexazinon, das aufgrund seiner hohen Wasserlöslichkeit (33 g/l) schlecht extrahierbar ist. Experimente zur Extraktionszeit zeigten im Bereich zwischen 1 min und 30 min keine Erhöhung der Extraktionsausbeute bei einer Verlängerung der Extraktion. Für eine externe Kalibration im Bereich zwischen $0,05$ bis $5 \mu\text{g/l}$ ergaben sich gute Korrelationskoeffizienten. Die Nachweisgrenzen des Verfahrens liegen zwischen $0,01$ – $0,02 \mu\text{g/l}$; eine Überwachung des Trinkwassergrenzwertes von $0,1 \mu\text{g/l}$ pro Einzelkomponente ist möglich.

Tabelle 2: Ergebnisse der In-Vial-Extraktion bei der Triazinbestimmung.

Nr.	Verbindung	WF [%]	RSD [%]	Korrelation
1	Desisopropylatrazin	99	3,2	0,9999
2	Desethylatrazin	102	0,5	0,9998
3	Desethylterbuthylazin	112	3,0	0,9998
4	Simazin	107	1,1	0,9998
5	Atrazin	108	4,3	0,9999
6	Propazin	107	2,0	0,9999
7	Terbuthylazin	100	6,5	0,9998
8	Desmetryn	104	1,9	0,9998
9	Ametryn	106	1,1	0,9998
10	Prometryn	107	1,0	0,9998
11	Terbutryn	107	1,7	0,9998
12	Hexazinon	46	8,2	0,9998

Triazinanalytik in Wasser

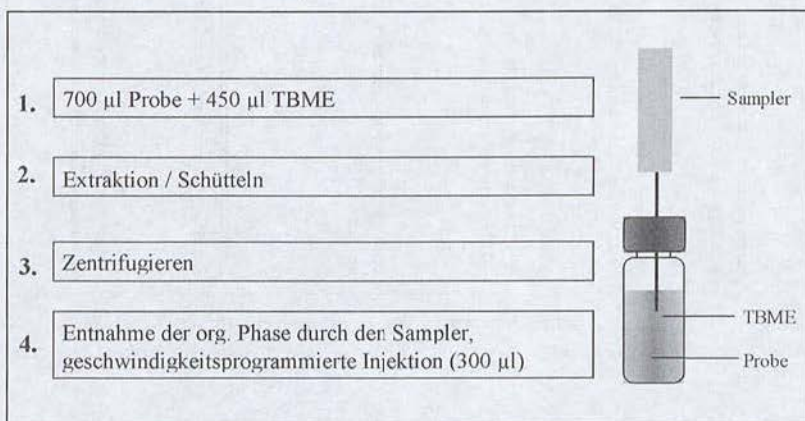


Abbildung 34: Literatur: J. Teske, J. Efer, W. Engewald; *Chromatographia* 47 (1998), 35.

Injektorliner

Bei der Injektion schießt die injizierte Flüssigkeit mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 m/s in den Injektorliner. Wird sie nicht gestoppt, so passiert sie den Liner fast unverdampft und verläßt ihn (bei Splitinjektion) flüssig durch den Splitausgang.

Es gibt mehrere Möglichkeiten, den Flüssigkeitsstrahl aufzuhalten und vollständig zu verdampfen. Ein niedrigsiedendes Lösemittel mit geringer Oberflächenspannung kann in einem heißen Injektor in feine Tröpfchen versprüht werden. Diese werden vom Trägergas schnell abgebremst und verdampfen ohne Kontakt zu den Wänden. Dies ist die schonendste Verdampfungsmethode. In der Wahl der Lösemittel ist man allerdings sehr eingeschränkt. Beispiele für geeignete Lösemittel sind Pentan und Methylenchlorid. Die Injektortemperatur sollte bei dieser Technik so hoch wie möglich liegen.

Bauarten von Injektorlinern

Einbauten im Injektorliner sollen den Flüssigkeitsstrahl stoppen und seine Verdampfung im Liner ermöglichen. Dazu gibt es verschiedene Ansätze: Verwirbelungseinstiche oder eingesetzte Spiralen sollen den Weg der Flüssigkeit verlängern, um ihr mehr Zeit zum Verdampfen zu geben. Bei der hohen Geschwindigkeit der Injektion sind solche Einbauten jedoch nur wenig wirksam.

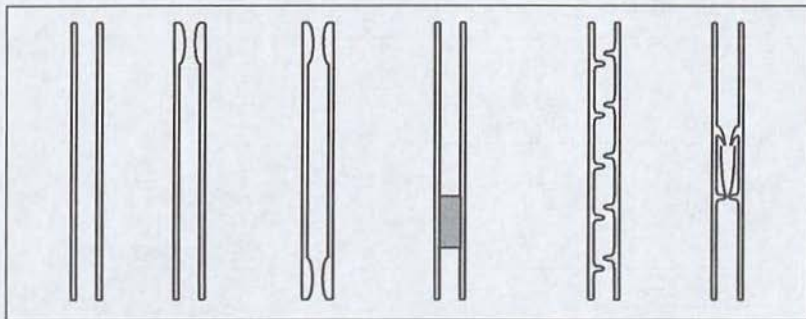


Abbildung 35: Verschiedene Linertypen. Von links nach rechts: Offen, einseitig verjüngt, beidseitig verjüngt, Glaswollepackung, Verwirbelungseinstiche, Inverted-Cup-Liner.

Andere Einbauten, wie z. B. der „Inverted-Cup-Liner“, wirken durch mehrfache Umlenkung des Gasstroms. Die Flüssigkeit soll in einer der Umlenkungen gefangen werden und dort verdampfen. Ihre Wirksam-

keit hängt vom verwendeten Lösemittel und von der Injektortemperatur ab. Verjüngungen im Liner sollen die entstandene Dampfwolke zusammenhalten und zum Splitpunkt führen. Dabei sollte man bei der unteren Verjüngung darauf achten, daß die Trennsäule die Verjüngung nicht verschließt (besonders bei Kapillaren von 0,53 mm Innendurchmesser) und in der engsten Stelle der Verjüngung positioniert ist. Die richtigen Einstichtiefen der Injektionsnadel in den Liner finden Sie im entsprechenden Kapitel.

Fritten im Injektorliner

Fritten aus Glas oder Glaskohlenstoff haben zu kleine Porendurchmesser, als daß Flüssigkeitströpfchen sie passieren könnten. Sie prallen von der heißen Oberfläche ab und verdampfen im oberen Teil des Liners. Glasfritten können zum Zerfall thermolabiler Analyten führen, Fritten aus Glaskohlenstoff sind erheblich inerte.

Glas- oder Quarzwolle im Injektorliner

Ein Pfropfen aus Glaswolle hat eine so geringe Masse, daß die injizierte Flüssigkeit ihn sofort bis auf ihren Siedepunkt abkühlt. Die Flüssigkeit wird von der Glaswolle aufgesaugt und verdampft von ihrer Oberfläche. Darin liegt sowohl die Stärke als auch die Schwäche dieser Methode: Einerseits kann man sicher sein, daß kein Probematerial unverdampft den Injektor verläßt, andererseits kann der direkte Kontakt zur Glasoberfläche zum Zerfall thermisch labiler Verbindungen führen. Unverdampfbare Probebestandteile bleiben auf der Glaswolle zurück und können so nicht die Säule verschmutzen.

Die Glaswolle muß regelmäßig ausgewechselt werden. Dazu bietet sich folgende Methode an: Nach dem Entfernen der alten Glaswolle und dem Reinigen des Liners wird ein dünner Nylonfaden (Angelschnur) doppelt gelegt und so durch den Liner geschoben, daß eine Schlaufe entsteht. Es kann auch ein dünner, an der Spitze abgebogener Draht benutzt werden. Bei extrem dünnen Linern ist der Draht besser geeignet. Da er sich in so kleinem Radius kaum biegen läßt, wird er an der Spitze mit einer Flachzange spitz abgeknickt.

Ein kleines Bündel Glaswolle wird in die Schlaufe eingelegt und mit dem Faden in den Liner gezogen. Die überstehenden Glasfasern werden mit einer Schere passend abgeschnitten. Ein kurzer, lockerer Pfropfen reicht völlig aus! Verdichten Sie den Pfropfen nicht zusätzlich, da dabei Fasern brechen werden. Der Faden wird anschließend nach oben

wieder herausgeschoben. Auch einige Anbieter von Chromatographie-zubehör haben spezielle Werkzeuge zum Packen von Linern im Angebot. Um dichte Glaswollepfropfen zu erzeugen, können paßgerechte Stücke aus einer Glasfasermatte geschnitten werden.

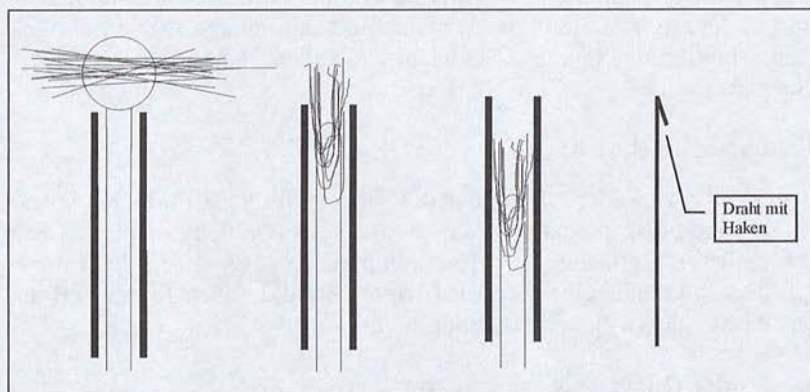


Abbildung 36: Packen des Liners mit Glaswolle.

Wie bereits erwähnt, kann Glaswolle zum Zerfall thermolabiler Substanzen führen. Inertter als Glaswolle ist Quarzwolle. Weiter eingeschränkt wird der Zerfall durch die Silanisierung der Glas- oder Quarzwolle. Man kann bereits silanisierte Wolle kaufen oder die fertig gepackten Liner selbst silanisieren.

Folgende Vorgehensweise hat sich dabei bewährt:

Bereiten Sie eine Lösung von 5 % Dimethyldichlorsilan in Toluol vor. Befeuchten Sie das Innere der Vorsäule mit der Silanisierungslösung. Die Silanisierungslösung sollte ca. 15 Minuten bei Raumtemperatur in der Vorsäule bleiben. Entfernen Sie die Silanisierungslösung und waschen Sie die Vorsäule mit Toluol, Methanol und Diethylether.

Bei der Injektion in mit Glaswolle gepackte Liner sollte die Nadel bis in die Glaswolle reichen. Auf diese Weise wird die aus der Nadel austretende Lösung vollständig von der Glaswolle aufgesaugt und eventuell auf der Nadel deponierte Reste beim Herausziehen der Nadel abgestreift.

Um konstante Packungen zu erzeugen, können Sie den alten Liner auf ein Blatt Papier legen und die Linerenden und die Position des Glaswollepfropfens markieren.

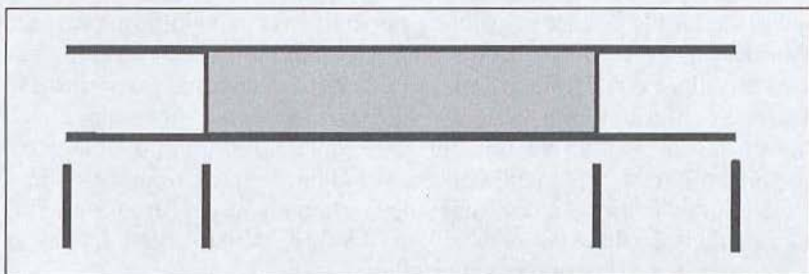


Abbildung 37: Markieren der Linerpackung.

Nun können Sie den neuen Liner exakt wie den alten füllen. Insgesamt ist die Verwendung von Glaswolle im Injektor die effektivste und vielseitigste Verdampfungsmethode. Thermolabile Substanzen neigen jedoch auf Glaswolle zum Zerfall.

Metamorphose einer Heizpatrone zum Injektor

Das Prinzip einer Heizpatrone ist allgemein bekannt, jeder Detektor oder Injektor enthält ein solches Heizelement. Auf einen Keramikkörper ist ein dünner Widerstandsdraht aufgewickelt. Dieses Teil wird in ein dünnwandiges Stahlrohr eingesetzt und der Zwischenraum zwischen Heizkörper und Stahlrohr wird mit reinem Magnesiumoxid gefüllt und hochverdichtet. Damit eindringende Feuchtigkeit nicht zu Spannungsüberschlägen führen kann, sind die Anschlüsse besonders abgedichtet herausgeführt. Üblich ist die Versorgung mit 230 Volt, aus Sicherheitsgründen werden aber auch Ausführungen mit 24 oder 42 Volt Versorgungsspannung gefertigt.

Warum aber soll man diese Patronen in einen Aluminiumblock einbauen und in diesen ein zu beheizendes Rohr einsetzen? Das haben sich Maschinenbauer schon vor einiger Zeit gefragt und daraufhin die umgekehrte Heizpatrone entwickelt. Hierfür wurde der Keramikträger mit dem Heizdraht außen um ein Edelstahlrohr herumgelegt. Diese sogenannten Düsenheizpatronen werden vor allem zur Beheizung von Düsen für geschmolzene Kunststoffe in Spritzgußmaschinen und ähnlichem eingesetzt. Nun ist aber ein Injektor auch nichts anderes als ein beheiztes Rohr, das statt Kunststoff zu schmelzen die Probe verdampfen soll. Man muß nur unten eine Kapillarverschraubung und oben einen Injektorkopf mit Septumverschraubung, Vorsäulenverschraubung und Gasversorgung installieren. Da der Hersteller dieser Heizpatronen

diese immer als Sonderanfertigung herstellt, war es kein Problem, eine Patrone mit passenden Maßen – und zu einem günstigen Preis – zu beziehen. Sogar das Thermoelement ist bereits eingebaut. Da sich diese Patronen aufgrund ihrer geringen thermischen Masse sehr schnell aufheizen lassen, wurde der Injektor als temperaturprogrammierbarer Injektor eingesetzt. Er arbeitet schon seit Jahren vollständig zufriedenstellend. Abhängig von der Regelungsart kann man auf diese Weise einen isothermen Injektor oder einen PTV mit ballistischer oder linear programmierter Heizrampe verwirklichen.

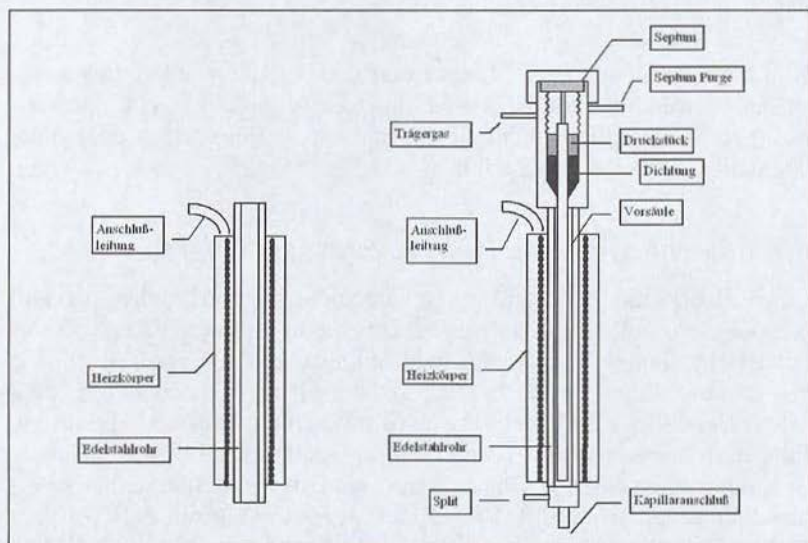


Abbildung 38: Umbau einer Düsenheizpatrone zum Injektor.

Der Injektorkopf und das Kapillaranschlußstück wurden aus Edelstahl gefertigt und mit dem Rohr der Heizpatrone hartverlötet. Die Gasleitungen wurden ebenfalls mit den entsprechenden Teilen verlötet. Das Druckstück wurde zur Gasversorgung mit 2 Nuten und je einer Durchbohrung zu der Nadelführung versehen. Das Septum liegt direkt auf dem Druckstück auf und wird von einer Septumkappe gehalten.

Bezugsquelle: HS (Düsenheizpatrone)

Der selbstgebaute On-Column-Injektor

Manchmal drängen die analytischen Probleme, aber es ist kurzfristig kein Geld für einen neuen Gaschromatographen vorhanden, der diese

Probleme lösen könnte. So war die Situation vor vielen Jahren, als der On-Column-Injektor neu auf dem Markt kam, aber nur mit dem dazugehörigen Gaschromatographen zu kaufen war. Es mußten jedoch Wachse aus der Fischer-Tropsch-Reaktion untersucht werden, für die andere Injektionsmethoden nicht in Frage kamen. Also wurde selbst gebaut. Wichtig ist dabei, die empfindliche On-Column-Kanüle immer über trichterförmige Einläufe in die jeweiligen Bohrungen zu führen. Weiter muß der Injektor auch bei hohen Temperaturen dicht sein und die Spritze sollte eine eigene Halterung haben. Damit beim Öffnen des Ventilkegels möglichst wenig Gas entweicht, wurde ein spezieller Septenhalter konstruiert und mit einem präzise durchbohrten Septum versehen (Siehe „Septen präzise zylindrisch bohren“).

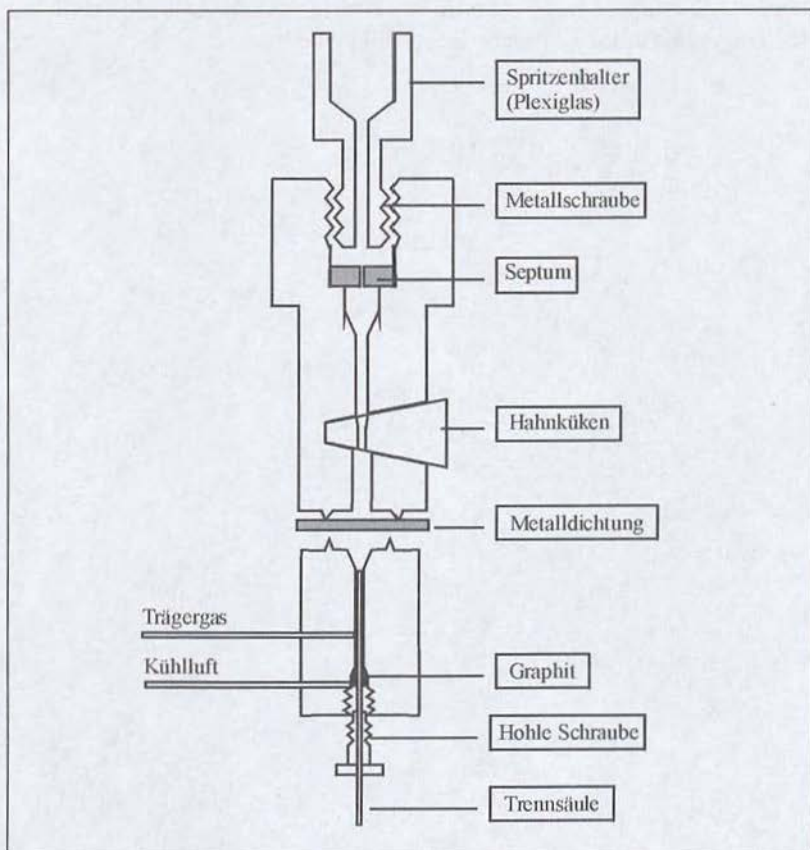


Abbildung 39: Selbstgebauter On-Column-Injektor.

Die Luftzufuhr durch die hohle Schraube dient zur Kühlung des Säulenendes. Setzt man die Spritze in den Plexiglashalter ein, kann man durch leichtes Drehen des Halters das Septum entlasten und die Bohrung im Septum öffnen. Nun kann die Nadel eingeführt werden. Der Halter wird zurückgedreht, bis die Nadel unter leichtem Widerstand durch das Septum gleitet. Das Küken wird geöffnet und die Nadel ganz eingestochen. Jetzt kann das Septum wieder so festgesetzt werden, daß es perfekt abdichtet. Nun wird injiziert und die Kanüle herausgezogen. Dafür muß das Septum nicht wieder entlastet werden, da hier kein Abknicken der Nadel zu befürchten ist. Da das System weiter dicht ist, kann auch keine Probe in den oberen Teil des Injektors zurückschlagen. Das Oberteil des Injektors kann aus Messing oder Aluminium gefertigt werden, da es nicht mit Probe in Berührung kommt. Das Unterteil mit der Trägergaszufuhr sollte aus Edelstahl bestehen.

Kapitel 5 – Aufgabebände, Split und störende Tropfen

Die Probe braucht Platz

Daß eine flüssige Probe nach ihrer Verdampfung erheblich mehr Platz beansprucht, ist leicht einzusehen. Doch wie groß wird das Dampfvolumen sein und paßt es noch in die Vorsäule? Wieviel Probe darf ich in eine bestimmte Vorsäule injizieren, ohne daß Substanz verlorengeht? Eine einfache Abschätzung macht die Dimensionen klar. In einem heißen Injektor werden aus 1 µl organischem Lösemittel zwischen 200 und 800 µl Dampf, aus 1 µl Wasser jedoch schon etwa 1500...1700 µl.

Wer es genauer wissen will, muß rechnen. Diese Arbeit hat aber schon Hewlett-Packard übernommen und bot sie in Form einer Software (HP Pressure/Flow-Calculator) an. Da diese heute nur noch über die Internet-Seite von HP verfügbar ist (<http://www.hp.com.go/chem>), stellen wir hier einen Auszug aus dieser Datei und die Rechnung vor.

Dabei wird das Dampfvolumen nach der Gleichung für ideale Gase bestimmt.

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p}$$

V = Dampfvolumen

R = Gaskonstante

n = Mol Lösemittel

T = Injektortemperatur [K]

p = Injektorvordruck

Die Molzahl kann man aus dem Lösemittelvolumen, der Dichte und dem Molgewicht des Lösemittels ermitteln. Dadurch ergibt sich die Gesamtgleichung zu:

$$V = \frac{22,4 \cdot 1000 \cdot \rho \cdot T \cdot p_{\text{atm}} \cdot V_{\text{inj}}}{\text{MW} \cdot 273 \cdot (p_i + p_a)}$$

Mit:

V = Dampfvolumen [μl] bei aktueller Injektortemperatur und Vordruck

V_{inj} = Injektionsvolumen [μl]

ρ = Dichte des Lösemittels [g/ml]

MW = Molgewicht des Lösemittels [g/mol]

22,4 = Konstante, Normvolumen eines idealen Gases

p_i = Am Manometer angezeigter Vordruck [bar]

p_{atm} = Atmosphärendruck = 1,013 bar

p_a = aktueller Luftdruck [bar]

Es muß jedoch beachtet werden, daß, je nach Mischungsverhältnis von Lösemittel und Probebestandteilen sowie durch die Vermischung mit dem Trägergas, ein größeres Gesamtvolumen als nach dieser Formel kalkuliert, entstehen wird. Die berechneten Werte sind somit als Grenzwerte zu betrachten.

Die folgende Tabelle gibt überschlägig die Dampfvolumina einiger gebräuchlicher Lösemittel bei 250 °C und verschiedenen Trägergasdrücken an. Das Injektionsvolumen beträgt jeweils 1 μl .

Tabelle 3: Dampfvolumina verschiedener Lösemittel bei 3 unterschiedlichen Vordrücken.

Lösemittel	Molgewicht	0,35 bar	0,7 bar	1,0 bar
Hexan	86	245 μl	196 μl	163 μl
Pentan	72	280 μl	224 μl	186 μl
Toluol	92	303 μl	242 μl	201 μl
Methylchlorid	85	500 μl	399 μl	332 μl
Methanol	32	792 μl	629 μl	525 μl
Wasser	18	1776 μl	1418 μl	1197 μl

Packen eines Injektorliners mit Partikelmaterialien

Manche Hersteller von GCs bieten mit Partikelmaterialien gepackte Liner für bestimmte Zwecke an. Diese Materialien stammen aus der GC mit gepackten Säulen. Sie ermöglichen eine gewisse Vortrennung der Probe im Injektor. Im Kapitel „Gepackte Vorsäulen“ werden diese Vorteile näher beschrieben. Wer solche Liner selbst packen will, stellt

schnell fest, daß es gar nicht so einfach ist, ein so dünnes Rohr zu packen. Erste Versuche enden normalerweise damit, daß das Packmaterial zum größten Teil auf dem Tisch landet. Folgende Vorgehensweise hat sich bewährt:

Eine 1-ml-Einmalspitze für Meßpipetten wird an der Spitze so abgeschnitten, daß sie gerade noch in den Liner paßt. Durch diese Pipettenspitze wird ein dünner Draht durchgeführt, und anschließend das Packmaterial in die Spitze eingefüllt. Nun kann das Packmaterial durch behutsames Drehen des Drahtes in den Liner gefüllt werden.

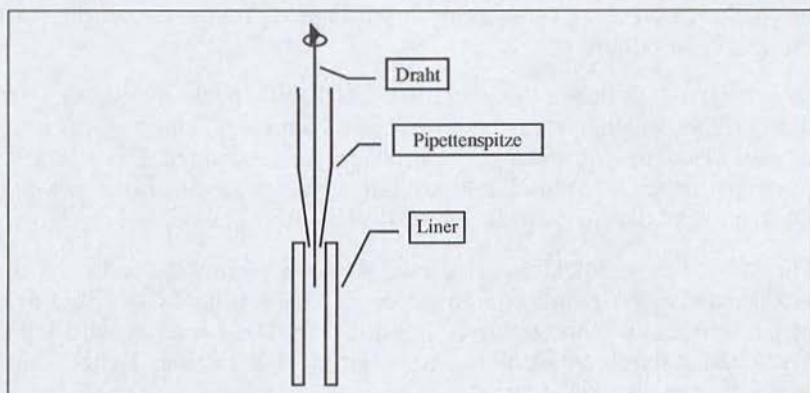


Abbildung 40: Packen eines Liners.

Um sehr dünne Liner zu füllen, kann auf die 1-ml-Pipettenspitze noch eine 100- μ l-Spitze aufgesteckt werden. Auch eine Pasteurpipette ist zum Füllen des Liners geeignet.

Gepackte Vorsäule

Bereits in dem Kapitel über Linerformen wurden gepackte Liner für die Split-Injektion erwähnt. Hier sollen die Vorteile einer solchen Packung näher erläutert werden. Die Verdampfung in einem heißen Injektor erfolgt äußerst turbulent und verfrachtet durch den Druckstoß des verdampfenden Lösemittels Teile des Lösemitteldampfes weit in den oberen Teil des Injektors. Von dort gelangen sie nur langsam auf die Säule – der Lösemittelpeak wird breit und tailt. Da die großen Lösemittelmengen die Kapillarsäule massiv überladen und die Ofenanstiegstemperatur gewöhnlich über dem Lösemittelsiedepunkt liegt, kann es jedoch nicht refokussiert werden.

Wenn der Injektor mit Glaswolle gepackt ist, kühlt das Lösemittel durch seine Verdampfung die Glaswolle auf den Lösemittelsiedepunkt ab. Weiteres Lösemittel verdampft langsam in dem Maße, wie Wärme von außen zugeführt werden kann. Wieder wird ein breiter Lösemittelpeak mit starkem Tailing die Folge sein.

Dabei können die Peaks von nahe am Lösemittelsiedepunkt eluierenden Substanzen von diesem überdeckt werden.

Die Packung bietet jedoch ausreichend Kapazität, um den Lösemittelpeak zu fokussieren. Es findet eine gaschromatographische Trennung im Injektor statt, der Lösemittelpeak wird bereits fokussiert auf die Kapillarsäule überführt.

Jetzt zeigen sich neben dem schmalen Lösemittelpeak die vorher von diesem überdeckten Analyten. Auch das vorherige Tailing des ersten großen Peaks im Chromatogramm ist nun verschwunden. Die Retentionszeiten haben sich durch die zusätzliche Retention im Liner erhöht. Dennoch sind die Analytpeaks ebenfalls schmäler geworden.

Für die splitlose Injektion ist diese Methode nicht verwendbar. Die niedrigen Gasgeschwindigkeiten auf der Vorsäule während der Splitloszeit lassen kaum eine effektive Trennung zu. Des weiteren wird jede Vortrennung durch die Refokussierung auf der kalten analytischen Säule wieder zunichte gemacht.

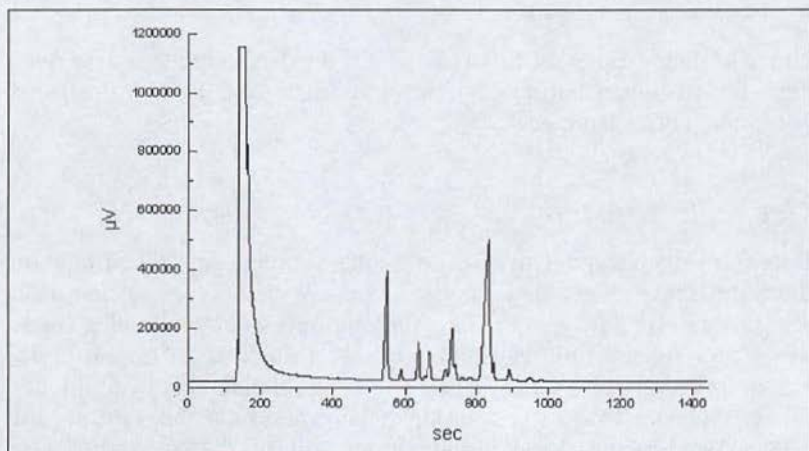


Abbildung 41: Chromatogramm einer Analyse mit ungepackter Vorsäule. Liner 2 mm mit desaktivierter Glaswolle, Lösemittel Octan tailt. Trennsäule 30 m · 0,25 mm I.D. · 0,25 µm DB-Wax.

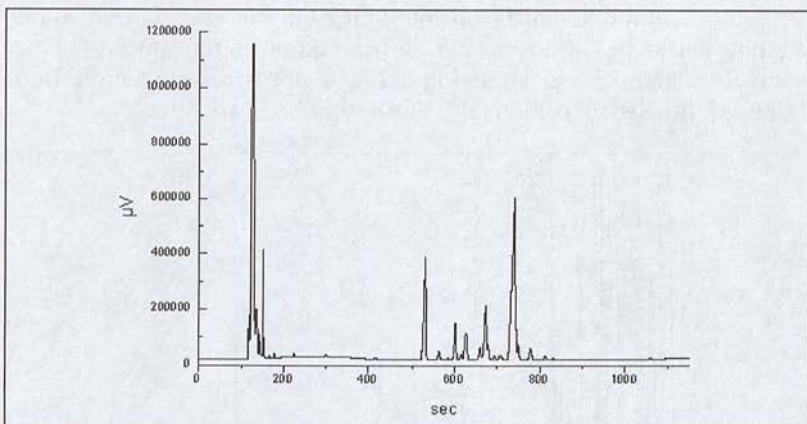


Abbildung 42: Chromatogramm einer Analyse mit gepackter Vorsäule. Liner 2 mm gepackt mit 15 % CW 20M auf GasChrom Q, Lösemittel Octan und Bestandteile des Reaktionsgemischs sind getrennt. Kein Tailing des Lösemittels. Trennsäule 30 m · 0,25 mm I.D. · 0,25 µm DB-Wax.

Eine weitere Applikation für gepackte Liner zeigt das folgende Chromatogramm. Die Analyse von Diethylenglykol in Wein ist seit einigen Jahren durch gewisse Vorkommnisse aktuell geworden. Wein ist jedoch durch die sehr komplexe Zusammensetzung keine einfache Matrix. Die meisten Komponenten sind zudem neben dem gesuchten Glykol in wesentlich höherer Konzentration vorhanden.

Erst nach Einsatz einer gepackten Vorsäule konnte der Bereich des Chromatogramms, in dem Diethylenglykol eluiert, so weit aufgelöst werden, daß der Glykolpeak von den anderen Bestandteilen abgetrennt wurde. Die Packung bietet auch weitere Vorteile. Da der Wein direkt injiziert wird, lagern sich Zucker und andere nichtflüchtige Substanzen oben im Injektor an, statt mit Aerosoltröpfchen auf die Trennsäule verfrachtet zu werden. Die Vorsäule muß nach wenigen Injektionen ausgewechselt werden, was jedoch schnell und einfach geht – wenn der Hersteller des Injektors ihn ordentlich konstruiert hat. Eine verschmutzte Trennsäule müßte dagegen gekürzt werden.

Das dauert nicht nur länger als das Auswechseln der Vorsäule, die wertvolle Trennsäule wird dadurch auch schnell kürzer und muß bald ausgetauscht werden.

Bei der Weinanalytik ist für die Analyse einzelner Substanzen die multidimensionale Gaschromatographie mit Heartcut-Technik unverzicht-

bar, am besten mit einem Doppelofen-GC. Für die artefaktfreie Anreicherung hat sich Trifluormethan als Extraktionsmittel am besten bewährt. Umfangreiche Erfahrung in der Analytik von Wein hat die Bundesanstalt für Rebenzüchtung, Geilweilerhof bei Karlsruhe.

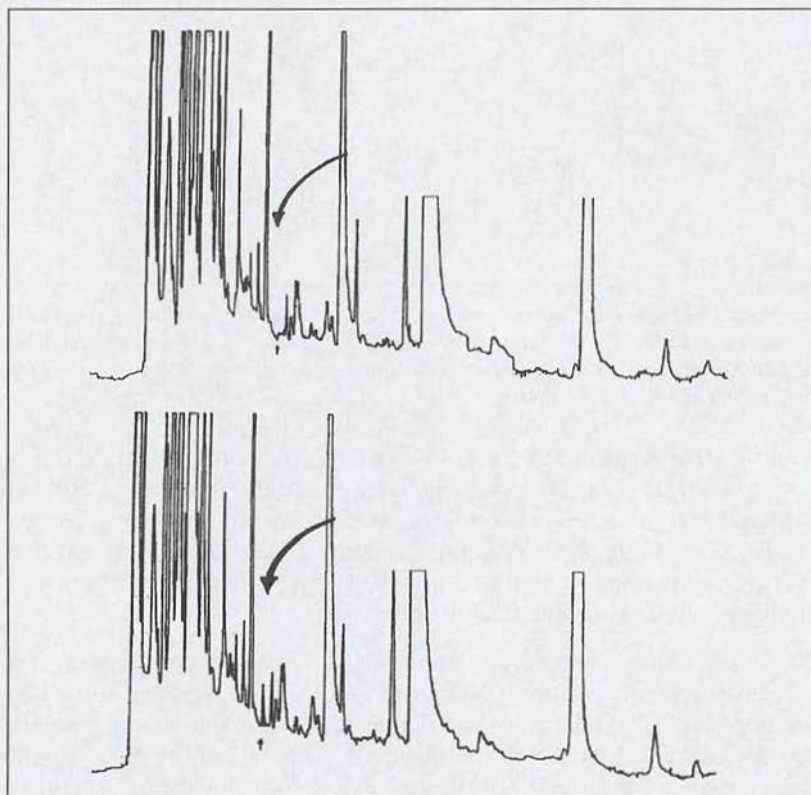


Abbildung 43: Oberes Chromatogramm Blindprobe, unteres Chromatogramm 5 µg/g Diethylenglykol in Wein. Probe aus 1985, Spätlese Bereich Bingen/Rheinhessen. Probenaufgabe 1 µl Split 1:2 auf gepackte Vorsäule. Trennsäule 50 m · 0,32 mm I.D. WG11. Mit freundlicher Genehmigung von Analysenlabor CAL, Darmstadt.

Einfluß der Aufgabebande auf die Trennung

Auch die allerbeste chromatographische Trennung kann nicht korrigieren, was durch eine zu breite Aufgabebande zuvor an Trennleistung vergeben wurde. Ein Beispiel zeigt, was für einen Einfluß die Aufgabebande auf die Trennung haben kann.

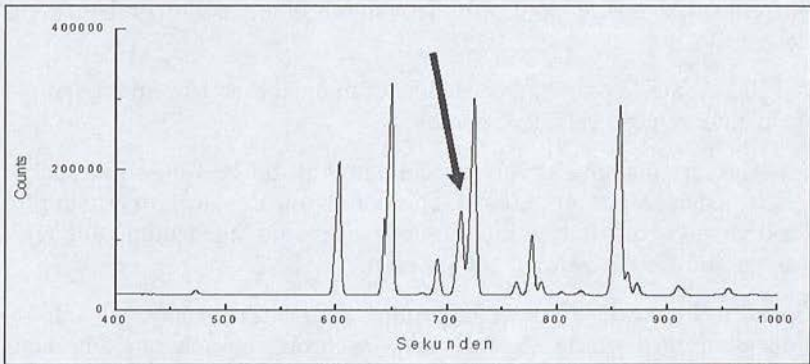


Abbildung 44: Chromatogramm einer Reaktionsmischung. Aufgabe: 0,3 μ l mit Autosampler, PTV-Split-Injektion. Trennsäule 30 m \cdot 0,25 mm I.D. \cdot 0,25 μ m DB-Wax.

Das obige Chromatogramm stellt das beste Resultat einer sehr aufwendigen Trennungsoptimierung eines Reaktionsgemisches dar. Dennoch blieben wichtige Reaktionsprodukte – durch einen Pfeil markiert – ungetrennt.

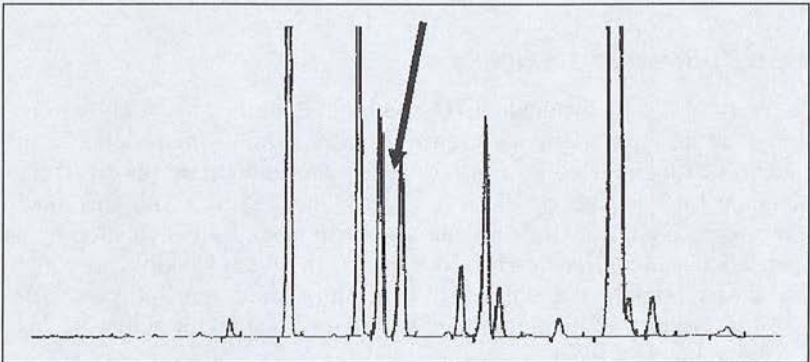


Abbildung 45: Chromatogramm der gleichen Reaktionsmischung. Probenaufgabe nach Deans mit Dosierung der vorverdampften Probe, Dosierzeit 0,3 s. Trennsäule 30 m \cdot 0,25 mm I.D. \cdot 0,25 μ m DB-Wax.

Das zweite Chromatogramm zeigt eine Trennung der gleichen Reaktionsprodukte. Der Unterschied liegt in der Dosierung des Gemischs nach seiner Vorverdampfung mittels Deans-Gaswegumschaltung. Hier wird 0,3 Sekunden lang dosiert, ein viel kürzerer Zeitraum, als es für die Übertragung der im Injektor verdampften Probe auf die Säule nötig ist. Die kritischen Peaks sind jetzt getrennt. Nicht als Folge einer ver-

besserten Chromatographie, sondern durch eine bessere Probenaufgabetechnik.

An dieser Stelle soll das Zustandekommen dieser Chromatogramme noch einmal näher erläutert werden:

Ein Gaschromatograph war mit dem im Institut bewährten Aufgabesystem nach Deans ausgerüstet. Die bereits im Reaktor vorverdampfte Probe wurde zur Analyse mit diesem System aufgegeben und alle relevanten Substanzen wurden gut getrennt.

Später sollte diese Arbeit weitergeführt werden. Zur Analyse des Reaktionsgemisches wurde diesmal ein Gaschromatograph mit automatischer Flüssigaufgabe eingesetzt. Trotz zahlreicher Versuche mit unterschiedlichen Ofentemperaturprogrammen, Injektortemperaturprogrammen, verschiedenen Trennsäulen und Trennsäulenkombinationen sowie Zwischenfokussierung mit Kühlfallen konnte die Trennung der wichtigsten Produkte nicht mehr realisiert werden. Es deutet somit alles darauf hin, daß die bessere Probenaufgabe der entscheidende Faktor für die Trennung der Analyten war. Die Deans-Technik ist somit die beste Technik zur Realisierung schmaler Aufgabebanden, s. auch Seite 132.

Den Splitpunkt suchen

Wenn man in seinen neuen GC-Ofen hineinschaut, ist meist ein schönes Gewinde als Trennsäulenanschluß zu sehen. Damit man nichts falsch macht, ist im Handbuch die vorgeschriebene Einbautiefe für die Trennsäule zu finden. Aber ist diese in allen Fällen richtig? Und was macht der geplagte Nutzer eines älteren Gaschromatographen, für den keine Handbücher mehr existieren? Oder wenn ein in den Handbüchern nicht erwähnter Injektor eingebaut ist? Dann muß man den Splitpunkt, das heißt die richtige Einbautiefe der Kapillare im Injektor selber suchen. Dazu ist nur ein Lineal nötig.

Zuerst versucht man so gut wie möglich, den oberen Rand der konstant beheizten Injektorzone festzustellen. Ein guter Anhaltspunkt ist der obere Rand des Heizblocks. Dann stellt man den unteren Rand genauso fest. Zur Hilfe kann man diesen Abstand mit Bleistift auf der Ofenwand markieren. Sie sollten mindestens 30 mm auseinanderliegen, d. h. die konstant beheizte Zone soll mindestens 30 mm lang sein. Nun prüft man, ob die Kanülenspitze der Injektionsspritze den oberen Rand der konstant geheizten Zone erreicht. Erreicht sie ihn nicht, so benötigt man eine längere Nadel. Liegt der Injektionspunkt tiefer, so sollte man

sich eine kürzere Kanüle oder einen Abstandshalter für die Spritze besorgen. Die Länge des Abstandshalters ergibt sich aus der Distanz zwischen Septumverschraubung und Spritzenkörper, wenn die Kanülenspitze den konstant beheizten Bereich gerade erreicht. Nun muß nur noch der Abstand zwischen Kapillarverschraubung und Heizblock gemessen werden. Dieser ist das ideale Einbaumaß für die Trennsäule – jedenfalls für die ersten Versuche. Wichtig ist, daß der Splitpunkt im isotherm beheizten Bereich des Injektors liegt. Vor allem bei temperaturprogrammierten Analysen kann sonst der Splitpunkt im Laufe der Analyse seine Temperatur ändern, da er ja auch vom Ofen geheizt wird. In einem solchen Fall wird dann die Probenteilung nicht mehr reproduzierbar sein, da sich das Verdampfungsverhalten der Probe ändert. Sofern der Abstand zwischen Kanülenspitze und Trennsäule etwa 20–30 mm beträgt, sollte für unkritische Proben die Zeit zur Verdampfung und Homogenisierung genügen.

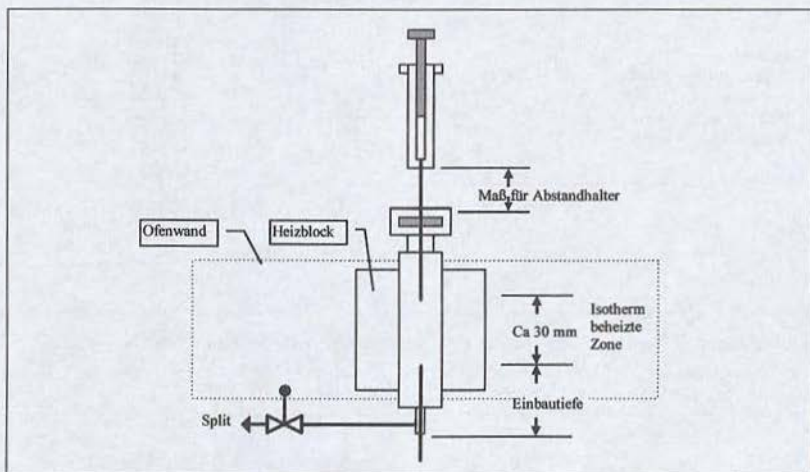


Abbildung 46: Ermittlung der richtigen Einbautiefe für die Kapillarsäule und der Einstichtiefe für die Kanüle.

Aber Vorsicht: Diese Faustregel trifft nicht in allen Fällen zu. Eine extreme Abweichung stellten wir bei der Analyse von Aminen fest. Als dabei Probleme auftraten, wurde mit Hilfe unseres automatischen Probengebers (LS20) die Einstichtiefe in den Injektor variiert. Dabei erhielten wir eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit an einer geradezu widersinnigen Kanülenposition: Die Nadel war so tief eingestochen, daß der Injektionspunkt unter dem Splitpunkt lag, und zwar bei einer Splitinjektion mit kleinem Split. Dieses Phänomen verstehen wir im-

mer noch nicht ganz, eine mögliche Erklärung liegt darin, daß die Probe nur auf diese Weise verdampft und homogenisiert den Splitpunkt erreicht. Die Probe könnte vorher teilweise als Flüssigkeit den Splitpunkt erreicht haben. Da es in einem solchen Fall vom Zufall abhängt, wieviel von der Flüssigkeit auf die Säule gelangt, könnte dies die schlechte Reproduzierbarkeit erklären. Bei einer Injektion unterhalb des Splitpunkts kann nur die expandierende Gaswolke, nicht aber die Flüssigkeit den Splitpunkt erreichen.

Einstichtiefe im Injektor

Die Analysenergebnisse sind auch stark von der Einstichtiefe der Injektionsnadel in den Injektor abhängig. Insbesondere die Tailingbildung des Lösemittels ist stark vom Injektionspunkt abhängig.

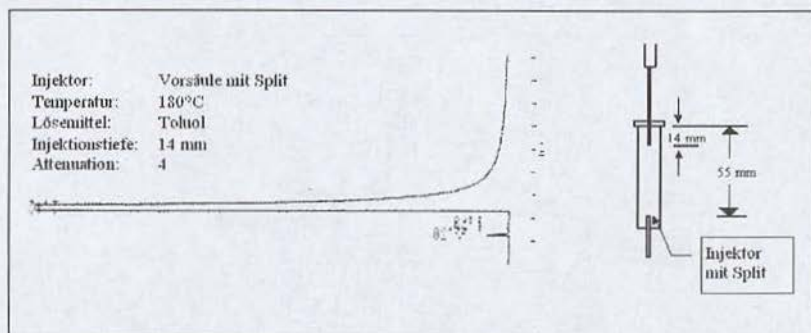


Abbildung 47: Splitinjektion bei einer Einstichtiefe von 14 mm. Autosampler LS 20 mit Dosierspritze SGE 1B7, Dosiervolumen 25 %.

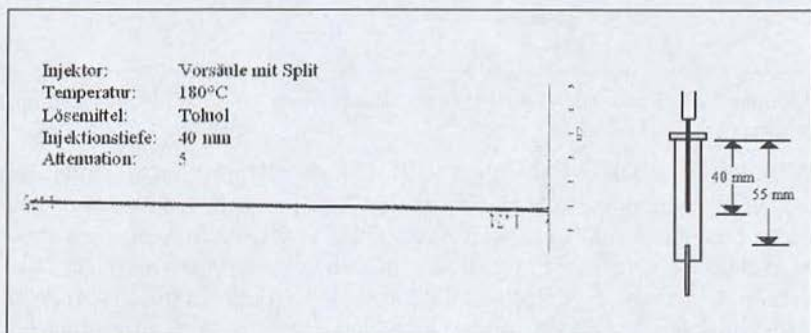


Abbildung 48: Splitinjektion bei einer Einstichtiefe von 40 mm. Autosampler LS 20 mit Dosierspritze SGE 1B7, Dosiervolumen 15 %.

Diese Ergebnisse widersprechen der in den meisten Lehrbüchern vertretenen Regel, bei Splitinjektion möglichst weit oben im Injektor zu injizieren, um dem Lösemittel genügend Zeit zur Verdampfung zu lassen. Es hängt immer von der Geometrie des Injektors, der Trägergasgeschwindigkeit im Injektor und der Injektionsgeschwindigkeit ab, an welchem Punkt die Injektion am günstigsten verläuft. Moderne Autosampler bieten die Möglichkeit, die Injektionstiefe per Software zu verändern. Sie sollte zur Optimierung der Injektion genutzt werden.

Sandwich-Injektion

Bei der Injektion mit einer Spritze bleibt immer ein Teil der Probe in der Spritze zurück. Dabei hängt der zurückbleibende Anteil mehr von der Art der Probe ab als von der Art der verwendeten Spritze. Um diese Reste nach Möglichkeit auch auszuspülen, haben findige Köpfe die Sandwich-Injektion erdacht. Hierbei wird etwas reines Lösemittel, Luft, die Probe und anschließend wieder etwas Luft in die Spritze aufgezogen.

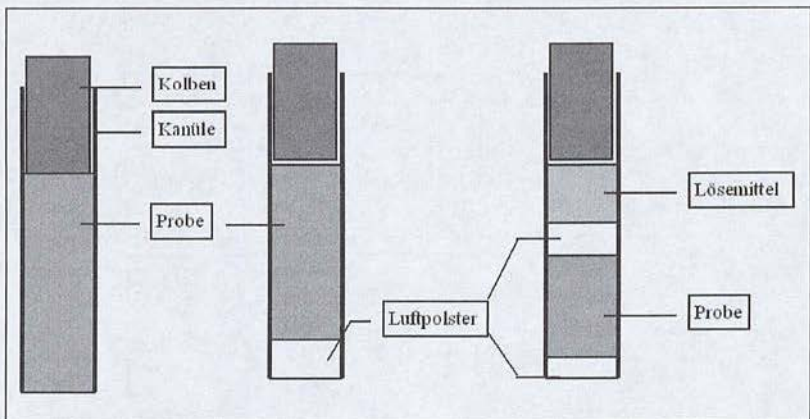


Abbildung 49: Vergleich Sandwich-Injektion zu anderen Dosierverfahren, A: direkte Dosierung, B: Dosierung mit Luftpolster, C: Sandwich-Injektion. Dargestellt für Nadeldosierung.

Das Lösemittel soll an der Nadelwand verbliebene Probe ausspülen, das obere Luftpolster dient zur Trennung von Probe und Lösemittel. Das untere Luftpolster soll verhindern, daß schon während des Einstechens der Nadel in den Injektor durch thermische Ausdehnung die Probe aus der Spritze entweicht. Das Ausspülen der Probe hat einen deutli-

chen Effekt auf das Analysenergebnis, wie der folgende Versuch zeigt. Hierfür wurden aus einer 1- μ l-Spritze mit Nadeldosierungen zunehmend größere Volumina einer Probe mit einem Autosampler injiziert. Die Injektion erfolgte einmal mit Direkt dosierung und einmal mit Sandwich-Injektion. Es ist deutlich zu erkennen, daß bei der Sandwich-Injektion die resultierenden Peakflächen höher sind als bei Direkt dosierung. Weiter fällt auf, daß bei der Direktinjektion die Peakflächen nicht linear mit dem Injektionsvolumen anwachsen. Bei der Sandwich-Injektion bleibt die Steigung jedoch bis 0,5 μ l Injektionsvolumen konstant.

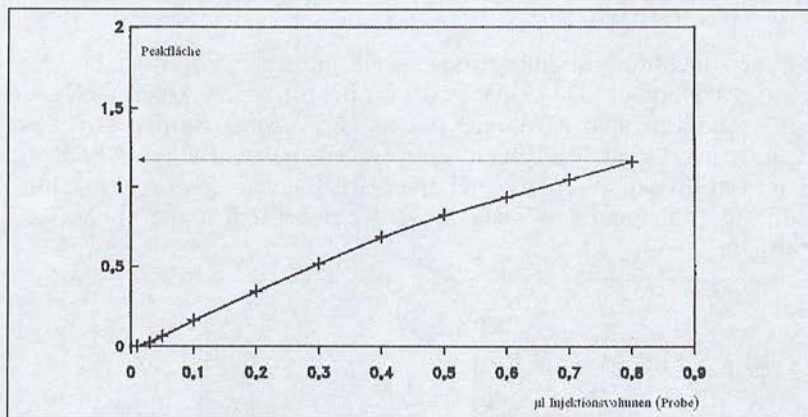


Abbildung 50: Direktinjektion zunehmender Volumina von Decan in Hexan. 1- μ l-Spritze, Autosampler LS 20.

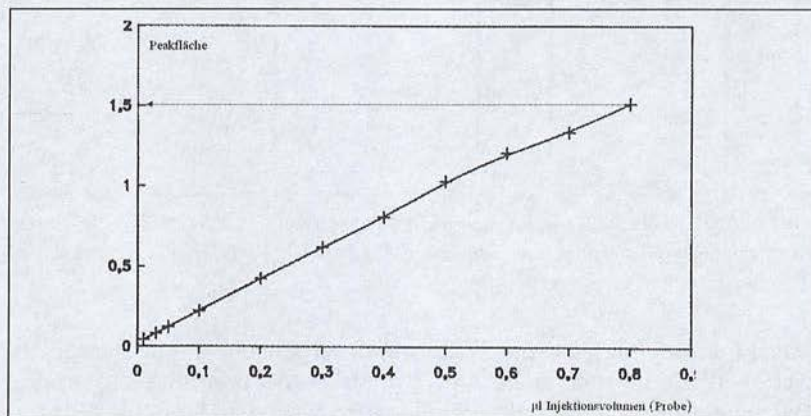


Abbildung 51: Sandwich-Injektion zunehmender Volumina von Decan in Hexan. 1- μ l-Spritze, Autosampler LS 20.

Es gab jedoch einen Fall, in dem selbst diese Technik an ihre Grenzen stieß. Wachse aus der Fischer-Tropsch-Reaktion erwiesen sich in allen untersuchten Lösemittel bei Raumtemperatur als nicht vollständig löslich. Es war jedoch kein Problem, sie in warmen Lösemittel in Lösung zu bringen. Wenn jedoch die warme Probe in die im Autosampler montierte, kalte Spritze aufgezogen wird, kühlt sie ab und verstopfte die empfindliche On-Column-Nadel. Deshalb wurde auf eine Spritze mit Nadeldosierung und einen temperaturprogrammierbaren Injektor gewechselt. Um die Probe in Lösung zu halten, wurden die Autosamplerfläschchen mit Probe und mit Lösemittel auf einer Heizplatte erwärmt. Weiter wurden Messingzylinder mit den Außenmaßen der Probefläschchen erwärmt und in die Aluminiumflaschenhalter im Autosampler gestellt. Sobald die Flaschenhalter warm genug waren, wurden die Messingzylinder durch die erwärmten Flaschen für Probe und Lösemittel ersetzt. Die Spritze wurde mit dem heißen Lösemittel gespült, Lösemittel und Probe als Sandwich aufgezogen und die Spritzennadel in den vorgewärmten PTV eingestochen. Eine Verweilzeit von 100 Sekunden im PTV löste die Probe wieder, die Probe wurde injiziert und der PTV auf die Aufgabetemperatur geheizt. Dennoch blieb ein beträchtlicher Teil der Probe an der Kanüleninnenwand zurück. Dieser wurde gelöst, indem noch zweimal reines Lösemittel in die Spritze gezogen und auf dieselbe Weise injiziert wurde. Die Ergebnisse aus den 3 Analysen wurden dann aufaddiert. Diese Methode ergab eine ausreichende Reproduzierbarkeit und Genauigkeit der Resultate.

Nachrüstbare Splitkontrolle

Es ist eine Zeitverschwendung, den Splitfluß mit dem Seifenblasen-Strömungsmesser täglich mehrmals zu überprüfen und gegebenenfalls neu einzustellen. Es ist jedoch leider nötig oder zumindest empfehlenswert. Die meisten modernen Gaschromatographen besitzen eine elektronische Gasflußanzeige. Das hat zwar mit dem Splitverhältnis während der Injektion nicht viel zu tun, ergibt jedoch immerhin reproduzierbare Resultate. Bei älteren Gaschromatographen kann man für wenig Geld eine bessere Splitkontrolle, als es ein Nadelventil liefern kann, realisieren. Diese Konstruktion kann praktisch unabhängig vom Fabrikat des Gaschromatographen eingesetzt werden.

Das zusätzliche Manometer (bis 1,6 bar) zeigt, abhängig von der Stellung des Nadelventils, einen Druckverlust gegenüber dem Trägergasvordruck an. Diese Differenz ist ein direktes Maß für den Volumen-

strom des Splits. Nachdem man einmal die Druckdifferenz als Funktion des Splitvolumenstroms bestimmt hat, kann man den Splitstrom jederzeit wieder reproduzierbar einstellen.

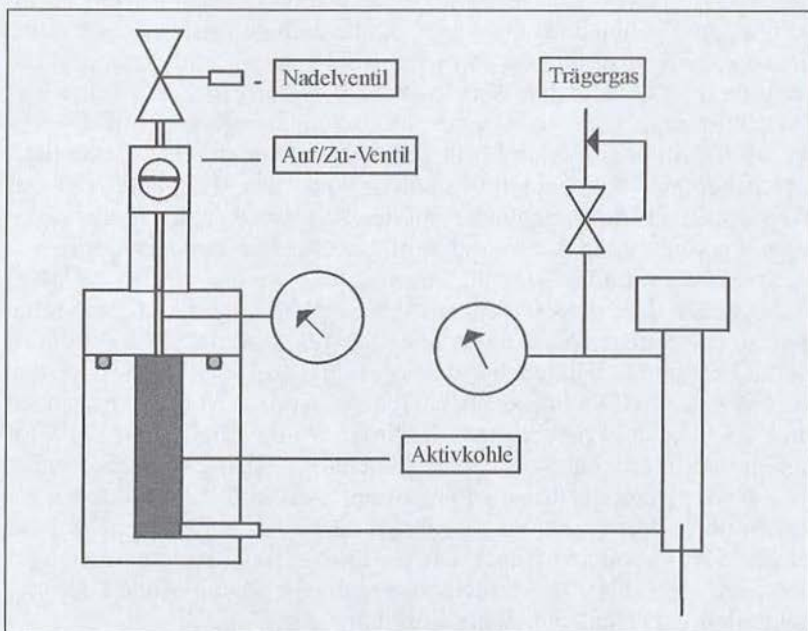


Abbildung 52: Nachrüstbare Splitkontrolle.

Die Splitfackel

Die schnellen Trennungen sind ein guter Grund, auf Wasserstoff als Trägergas zu wechseln. Der Gaschromatograph wird dadurch besser genutzt, es wird nicht nur Zeit gespart, der Gaschromatograph kann auch mehr Trennungen pro Tag durchführen und dadurch mehr Geld verdienen.

Vorsichtige Menschen denken allerdings an den Splitstrom von etwa 150 ml/min Wasserstoff. Wasserstoff verflüchtigt sich zwar schnell, die Möglichkeit der punktuellen Bildung eines explosiven Gemischs ist somit zwar unwahrscheinlich, aber nicht völlig auszuschließen. Gegen dieses ungute Gefühl kann eine kleine, windgeschützte Vorrichtung helfen, die den Wasserstoff verbrennt. Genau auf diese Weise wird ja auch die Großindustrie ihre brennbaren Gasabfälle los.

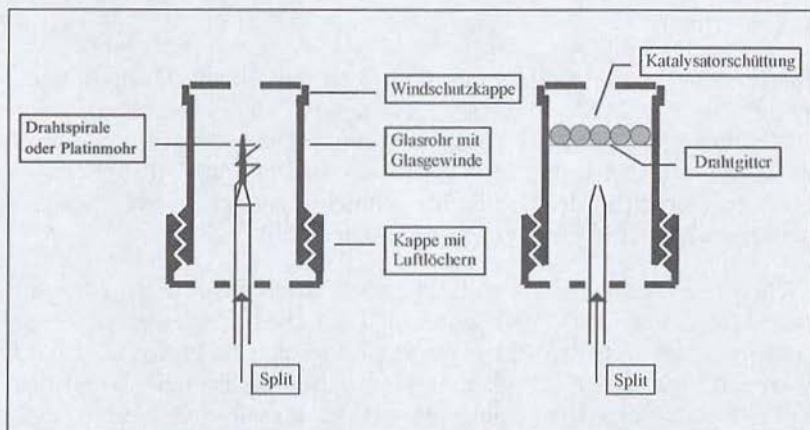


Abbildung 53: Verbrennung von Wasserstoff aus dem Split. Die erhitzte Drahtspirale oder Platinmohr sorgen für Wiederzündungen der Flamme nach Splitschließen. Eine Alternative ist eine Katalysatorschüttung von 5 % Platin auf Aluminiumoxid.

Mit Hilfe von etwas Platinmohr statt der Drahtspirale kann man für ein automatisches Wiederzündungen der Flamme sorgen. Möglich ist auch eine lockere Schüttung von einem 5 %igen Platinkatalysator auf einem Drahtnetz. Eine Schüttung auf einer Fritte ist nicht zu empfehlen, der Flußwiderstand der Fritte ist so hoch, daß der Wasserstoff eher durch die Luftlöcher entweicht, als durch die Katalysatorschüttung. Aus demselben Grund sollte die Schüttung grobkörnig und nicht zu hoch sein. Eine – allerdings ziemlich teure – Alternative ist ein Platindrahtnetz anstelle von Drahtnetz und Katalysatorschüttung. Das Glasrohr ist in jedem Fall ziemlich kurz zu halten, damit kein Wasser im Rohr kondensiert.

Der störende Tropfen – I. Teil

Der wichtigste Moment einer gaschromatographischen Analyse ist die Probenaufgabe. Die flüssige Probe muß schnell verdampft und mit dem Trägergas homogenisiert werden. Dies ist nur zu realisieren, wenn die Probe sehr kleinvolumig ist und wenn die Siedepunkte der Komponenten nahe beieinanderliegen. Aber schon geringe Mengen eines Hochsieders, wie beispielsweise Wasser, und andere physikalische Effekte stören die ideale Probendosierung. Zwei kleine Experimente sollen solche Effekte veranschaulichen.

1. Experiment

Man nehme je eine Spritze mit 1 μl , 5 μl und 10 μl Dosiervolumen. Ziehen Sie jeweils das maximale Volumen mit zwei Lösemitteln unterschiedlicher Viskosität – z. B. Aceton und n-Octan – auf und dosieren es langsam. Dabei werden Sie feststellen, daß bei der 1- μl -Spritze der dosierte Tropfen an der Kanüle hängenbleibt, bei den anderen Spritzen aber nach Erreichen einer gewissen Größe abfällt.

Ziehen Sie erneut die Spritzen auf, und dosieren Sie, indem Sie mit dem Finger auf den Stößel schlagen. Dies entspricht einer Dosiergeschwindigkeit von etwa 100 cm/s. Nun bildet sich bei einem Lösemittel geringer Viskosität ein breiter, fein verteilter Sprühstrahl. Wenn man ihn auf ein weißes Blatt Papier dosiert, kann man viele kleine Tröpfchen erkennen. Durch die erhöhte Oberfläche kann die Probe viel schneller verdampfen. Bei dem Lösemittel hoher Viskosität bildet sich ein schmalerer Sprühstrahl mit größeren Tropfen aus, die Verdampfung ist erschwert.

2. Experiment

Nehmen Sie nun eine mit Glaswolle gepackte Vorsäule (Liner) und dosieren aus den drei Spritzen **langsam** in die Glaswolle. Es verbleibt nun höchstens ein geringer Rest Probe an der Kanüle, da die Probe durch den Kapillareffekt in die Glaswolle gesaugt wird.

Fazit: Wenn nicht die Empfindlichkeit von Komponenten dagegen spricht, sollte immer in desaktivierte Glas- oder Quarzwolle dosiert werden.

Der störende Tropfen – II. Teil

Der im vorigen Abschnitt besprochene Effekt tritt auch bei dem Spülen der Spritze in einem automatischen Probengeber auf. Der große Tropfen kann entweder durch sein Eigengewicht von der Nadelspitze abfallen oder aber an der Kanüle hängenbleiben. In einem solchen Fall kann man beobachten, daß sich nach der 3. oder 4. Injektion auf dem Septum des Spülmittelgefäßes oder des Abfallgefäßes etwas Probe oder Lösemittel abstreift und schließlich einen kleinen See bildet.

Diesen Effekt kann man unterbinden, indem man einen Pfropfen aus Glaswolle in den Flaschenhals einbringt.

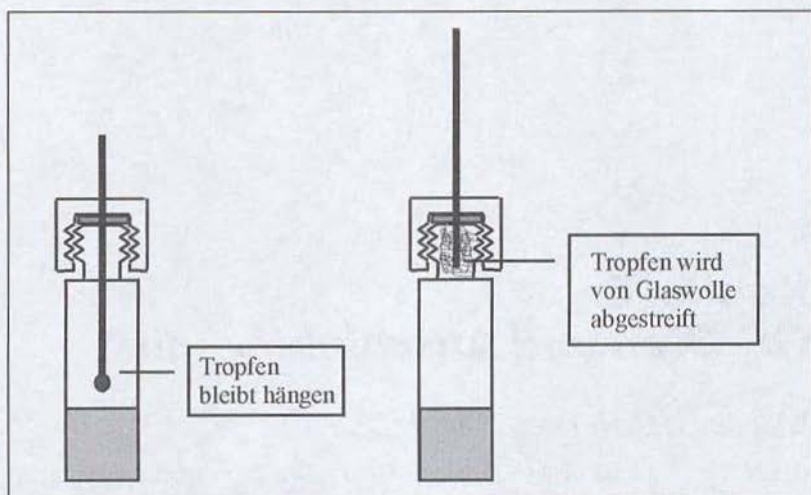


Abbildung 54: Effekt von Glaswolle im Lösemittelgefäß.

An dieser Glaswolle wird eventuell an der Kanüle verbliebenes Lösemittel abgestreift und von der Glaswolle aufgesogen. Sofern das Lösemittel die Glaswolle benetzt, kann es sich der Kapillarwirkung nicht entziehen, der Tropfen bleibt hängen.

Kapitel 6 – GC-Ofen und Anschlußtechnik

Was der GC-Hersteller nicht wußte

Als Nutzer verschiedener Gaschromatographen fragt man sich manchmal, ob die Konstrukteure ihre eigenen Geräte jemals selbst gesehen haben. Daß sie nie damit gearbeitet haben, ist schon fast als selbstverständlich vorauszusetzen. Nur so ist es zu erklären, daß technische Lösungen auf den Markt kamen, die dringend geändert werden mußten, da sie für den Nutzer lebensgefährlich waren.

Die Heizspirale wird länger und länger

Bei den meisten Gaschromatographen besteht die Ofenheizung aus einem zur Spirale aufgewickelten Widerstandsdraht. Dieser wird zu einem Ring geformt und auf einer metallenen Trägerplatte befestigt. Damit er bei der hohen Heizleistung nicht rotglühend wird, ist er entsprechend lang. Manche Hersteller haben hier an den Keramikträgern für die Heizdrahtaufhängung gespart. Dies hatte zur Folge, daß die Spirale im Laufe der Zeit immer länger wurde, bis sie dem Ofenblech – und damit dem Nutzer – gefährlich nahe kam. 230 Volt auf dem Gerätegehäuse wären die Folge gewesen. Zum Glück fiel dieser Zustand bei einer der regelmäßigen Wartungen auf. So konnte durch die Nutzer Abhilfe geschaffen werden. Es wurden zusätzliche Halterungen mit Keramikisolatoren angebracht.

Kupferanschlüsse und Hitze

Bei der Verwendung von Heizleitern ist es aus technischen Gründen nötig, diese mit kalten Enden zu verbinden. Der Heizleiter wird also über Lüsterklemmen aus Keramik oder mit Quetschhülsen mit einer Kupferleitung verbunden. Eine solche Verbindung von Kupfer mit dem

Heizleiter ist jedoch unsicher und sollte daher strikt vermieden werden. Heizleiter müssen unbedingt mit Reinnickelhülsen und glasfaserisolierter Nickellitze verbunden werden. Erst dann darf für die weitere Verbindung Kupferlitze verwendet werden. Denn Kupfer, ob in einer vernickelten Quetschhülse oder per Lüsterklemme mit dem Heizleiter verbunden, ist nicht temperaturbeständig genug. Die dünne Nickelschicht kann die Verbindung auch nicht aufrechterhalten und die Klemme löst sich schnell auf. Die Keramik täuscht eine nicht vorhandene Temperaturbeständigkeit vor. Die Quetschhülse aus vernickeltem Kupfer erhält durch die schnellen Temperaturzyklen Risse und zerbröckelt schließlich. Bei einem unserer Gaschromatographen war dies der Fall: Die über Keramiklusterklemmen angeschlossene Heizspirale fiel eines Tages einfach aus den zerbröckelten Keramiklusterklemmen heraus.

Bezugsquelle Nickellitze und Quetschhülsen: Horst

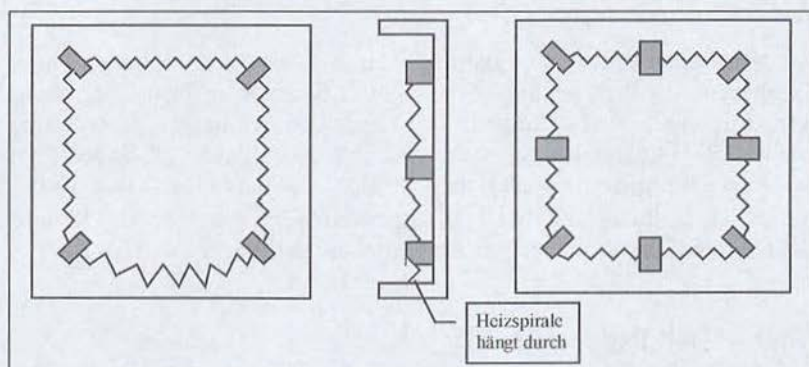


Abbildung 55: Heizspirale hängt nach einiger Betriebszeit durch. Zusätzliche Halterungen schaffen Abhilfe.

Heute bleibt der Ofen kalt

Im gaschromatographischen Labor sind Klimaanlage sehr beliebt, denn die Abwärme der Geräte heizt gerade im Sommer noch kräftig mit. Wenn dann noch die Abluftklappe der Gaschromatographen öffnet und 400 °C heiße Luft in den Raum bläst, gerät man schnell ins Schwitzen. Es ist nun naheliegend, die Abluft über das Abzugssystem ins Freie zu leiten. So auch bei uns. Der Mechaniker schloß also eine Lufthaube mit äußerster Sorgfalt an den Gaschromatographen an und alle freuten sich. Leider fiel seit diesem Zeitpunkt auf, daß sich die Analysergebnisse zum Nachteil veränderten. Die Ursachenforschung

brachte nach einiger Zeit folgendes ans Licht: Der Mechaniker hatte die Lufthaube so gut gedichtet am Gaschromatographen montiert, daß der Unterdruck des Abzugs die Ofenklappe etwas öffnete. Da auf diese Weise ständig heiße Ofenluft abgesaugt wurde, erreichte der Gaschromatograph nicht mehr seine Endtemperatur. Ein geringfügiges Aufbiegen der Haube löste dieses Problem.

In diesem Zusammenhang ist vielleicht auch der Energieverbrauch einer Labor-Lüftungsanlage eines modernen Industrielabor-Gebäudes interessant. Durch den teilweise unverzichtbaren hohen Luftwechsel – damit niedrige Schadstoff-Konzentrationen sichergestellt sind – fallen sehr hohe Kosten an. Für ein Gebäude mit 100 modernen Arbeitsplätzen ist der Energieverbrauch nur für die Lüftung genauso hoch wie der gesamte Energieverbrauch von 100 Einfamilienhäusern.

Arktische Kälte im Ofen

Ab dem Baujahr 80 verfügt nahezu jeder Gaschromatograph über einen Temperaturregelbereich ab $-99\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dieser Bereich ist für die Trennung leichtflüchtiger Verbindungen, für Übersichtstrennungen über einen großen Flüchtigkeitsbereich sowie für Permanentgase von Bedeutung. In diesem Beitrag soll beschrieben werden, wie man einen Gaschromatographen „schnell mal“ bei Tieftemperaturen betreiben kann. Im Handel werden für Routinebetrieb wesentlich elegantere Kryozusätze angeboten.

Alter GC mit Regelung ab $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Diese Gaschromatographen sind zwar nur noch selten im Einsatz, aber in vielen Fällen tun sie immer noch klaglos ihren Dienst. Hier muß für Temperaturen unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ der Reglereinschub modifiziert werden, Dazu muß die Wheatstone-Brücke so verändert werden, daß der Regelbereich nach unten verschoben wird. Vom Hersteller wird die Brücke mit Widerständen auf den Regelbereich abgestimmt. Durch Auswechseln des Widerstands kann man den Brückenabgleich so verändern, daß sich das Minimum zum Beispiel auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschiebt. Das Potentiometer zeigt bei dieser Temperatur dann $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ an – es wird durch das veränderte Signal der Brücke nur getäuscht.

CO₂-Kühlung

CO₂ in fester oder flüssiger Form ist eines der beliebtesten Kühlmittel. Wenn Sie nur ein kurzes Säulenstück kühlen wollen, genügt es, festes

CO₂ als Sandwich um die Kapillare zu packen. Eine Halterung im Ofen hält den ersten Brocken, die Kapillare wird draufgelegt und der zweite Brocken festgeklemmt. Das ergibt schon eine hochwirksame Kühlfalle zur Fokussierung von Analyten auf der Säule. Große Brocken kann man einfach in den Ofen legen: Wird es zu kalt, fängt der Ofen an dagegenzuheizen.

Wenn der ganze Ofen gekühlt werden soll, ist flüssiges CO₂ besser geeignet. Ein isoliertes Rohr wird bis in die Nähe des Ofenventilators verlegt. Da das CO₂ erst im Ofen entspannt werden soll – diese Entspannung bewirkt ja den Kühleffekt – muß am Ende dieses Rohrs eine Restriktion, am besten eine Düse, angebracht werden. Über ein Nadelventil oder ein Magnetventil kann man flüssiges CO₂ aus einer Flasche mit Steigrohr direkt in den Ofen leiten. Dieses Steigrohr bis zum Boden der Flasche ist unerlässlich, da man sonst nur die Gasphase ableitet.

Mit dieser Flasche mit Steigrohr kann man auch selbst Trockeneisblöcke herstellen. Dazu benötigt man eine gasdurchlässige Trockeneisbox. Man kann sie sich aus einer geschlitzten Holzkiste, am besten mit Styropor isoliert, selbst bauen.

Im Handel gibt es Trockeneisbereiter nach demselben Prinzip. Das flüssige CO₂ wird aus der Flasche über eine Düse in diese Box geleitet, das Trockeneis friert durch die Abkühlung beim Entspannen in der Box aus. Hierbei sollte man Handschuhe tragen und auf gute Lüftung achten, da große Mengen CO₂ entweichen.

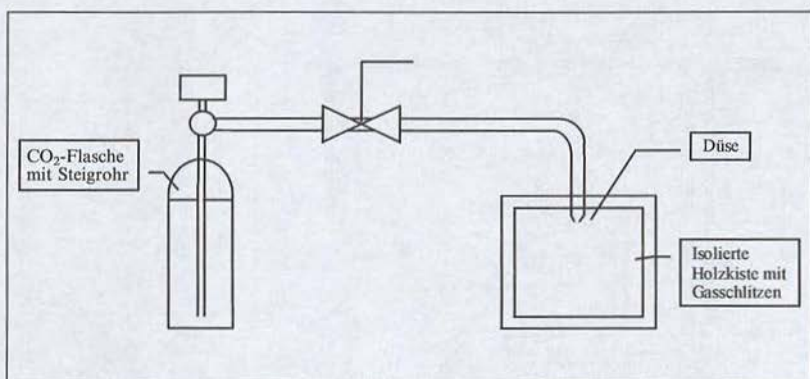


Abbildung 56: Herstellung von Trockeneis.

Bezugsquelle: Laborfachhandel

Kühlung mit Flüssigstickstoff

Sofern man im Haus über einen Vorratstank mit Flüssigstickstoff verfügt, hat man eine Kühlmöglichkeit mit sehr gut regelbarer Dosierung. Soll der Gaschromatograph nur kurzfristig und ohne genaue Regelung gekühlt werden, genügt eine Porzellanschüssel mit flüssigem Stickstoff. Wird sie in den Ofen gestellt, hat man eine Kühlung für etwa 10 Minuten. Benötigt man die Kühlung regelmäßig, sollte man ein Edelstahl-Dewargefäß verwenden. Edelstahl ist hier wegen der Druckbeständigkeit nötig. Ein Überdruckventil ist aus Sicherheitsgründen unerlässlich. An das Steigrohr des Dewars wird eine gut isolierte Rohrleitung angeschlossen und das Rohr so verlegt, daß der Flüssigstickstoff direkt auf den Ventilator im Ofen geleitet wird. Durch den Verschluß des Dewargefäßes wird ein 6-mm-Edelstahlrohr verlegt, an dessen Ende eine kleine 24-V-Heizpatrone eingelötet ist. Das andere Rohrende muß gut verschlossen werden, damit keine Luftfeuchtigkeit einkondensiert. Diese könnte sonst in die Heizpatrone eindringen und sie beim nächsten Aufheizen zum Zerbersten bringen. Trockenes Magnesiumoxid und Silikon sind zur Füllung und zum Verschließen des Rohres gut geeignet. Mit Hilfe eines Leistungsreglers und einer Zeitschaltuhr kann eine preiswerte Regelung der Leistung der Heizpatrone erfolgen. Diese Heizleistung bestimmt wiederum den Druck im Dewar und damit die Fördermenge an Flüssigstickstoff.

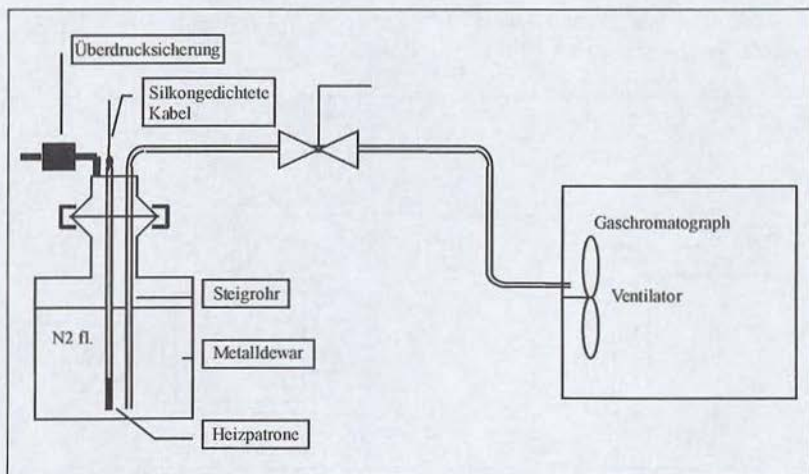


Abbildung 57: Kühlung eines Gaschromatographen mit Flüssigstickstoff, CO_2 -Flasche mit Steigrohr.

Adapterprobleme

Daß das Verschrauben von Rohren wegen der für die unterschiedlichen Verbindungssysteme nötigen Adapter teilweise riesige Verschraubungen ergibt, liegt nicht daran, daß es zu viele Adapter gibt, sondern eher daran, daß es zu wenige gibt. Diese Riesenverschraubungen sind nur schwer richtig einzudichten. Manchmal sind die Adapter sogar Fehlkonstruktionen. Hier folgen einige Lösungsmöglichkeiten.

Manometer

Manometer gibt es mit zylindrischem und mit konischem Rohrgewinde, damit der Adapter von selbst dichtet. Schraubt man das Manometer zum Beispiel in einen Druckminderer ein, so ist es Zufall, ob der Anschluß dicht ist und in welche Richtung das Manometer jetzt zeigt. Der Hersteller von Druckminderern verwendet zum Justieren verschieden dicke Dichtscheiben. Im Labor hat man sie jedoch nicht vorrätig. Warum gibt es eigentlich keine Standardausführung von Manometern mit einem glatten Rohr als Anschluß? Die könnte man mit den verschiedensten Dichtsystemen – zum Beispiel einer Swagelok-Verschraubung – in der richtigen Richtung einbauen. Also bleibt man gezwungenermaßen beim Adapter und verwendet Kunststoffdichtungen mit guter Elastizität oder unelastische Dichtungen aus weichem Aluminium, die nicht immer dicht bleiben, weil eine wichtige Kleinigkeit ignoriert wird – das Dichtmaterial fängt unter dem Druck der Verschraubung an zu fließen.

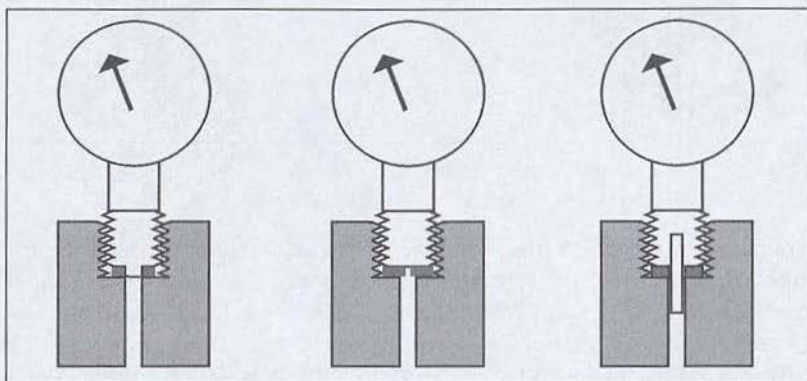


Abbildung 58: Links: Der Zapfen am Manometer verhindert das Fließen der Dichtung. Mitte: Ohne Zapfen fließt die Dichtung in die freie Öffnung. Rechts: Ein eingelegtes Rohrstück verhindert das Fließen.

Baut man ein passendes Rohrstück in Manometer und Adapter ein, muß sich die Dichtung an dieses Rohr anlegen. Sie ist also allseitig gestützt und hält zuverlässig dicht. Dabei bleibt auch der freie Querschnitt erhalten.

Kapillarverschraubung

Der gleiche konstruktive Fehler wie bei den Manometeranschlüssen ist auch bei einem ansonsten sehr hochwertigen und empfehlenswerten Kapillarverschraubungssystem zu finden. Betroffen sind die Injektor- und Detektoranschlüsse für Kapillaren. Schraubt man den Kapillaradapter mit seiner Silberdichtung auf Injektor oder Detektor, so kann man die Verbindung leicht dichten. Aber nach einigen Temperaturzyklen muß die Verschraubung schon nachgezogen werden, mit dem Effekt, daß jetzt die Trennsäule nicht mehr durchgeschoben werden kann. Die Silberdichtung hat sich verformt und dabei den freien Querschnitt des Anschlusses verengt.

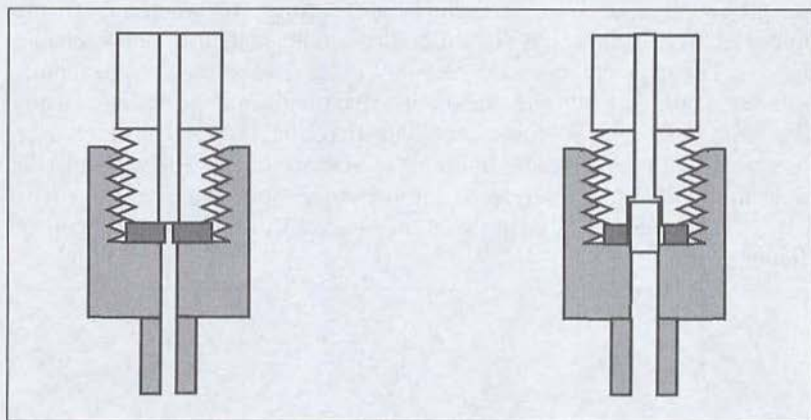


Abbildung 59: Links: Die gequetschte Silberdichtung verengt den Querschnitt. Rechts: Ein eingesetztes Rohrstück erhält den Querschnitt.

Bohrt man den Injektoranschluß und den Kapillaradapter vorsichtig einige Millimeter tief mit 1,7 mm Durchmesser auf, so kann man ein kurzes Rohrstück von $\frac{1}{16}$ Zoll einsetzen. Der freie Querschnitt für die Trennsäule bleibt erhalten. Am Institut wurde die Silberdichtung durch eine aus Graphitpapier ersetzt. Sie verformt sich leichter und dichtet daher besser ab. Sie ist ebenfalls stabil gegen hohe Temperaturen. Nach unserer Kenntnis hat bis jetzt nur ein Anbieter dieses Systems auf unsere Kritik reagiert und die Adapter verändert.

Standardisierte Kapillaranschlüsse

Wenn wir auch sonst nicht für Standardsysteme plädieren, gibt es dennoch eine Ausnahme: Da in kaum einem Labor alle Gaschromatographen vom gleichen Hersteller kommen, und die verschiedenen Geräte meist auch verschiedene Anschlußsysteme für Kapillaren verwenden, sind wir hier für eine Standardisierung.

Viele Anwender verwenden das Anschlußsystem des jeweiligen GC-Herstellers weiter. Das hat jedoch Nachteile bei der Lagerhaltung und bei der flexiblen Gerätenutzung, da bei einem Tausch der Trennsäule in einen anderen Gaschromatographen auch die Anschlüsse und Dichtungen gewechselt werden müssen.

Noch dazu sind die Anschlüsse einiger Hersteller etwas veraltet. Injektorbohrungen von 1 mm – bei manchen sogar noch mehr – passen natürlich gut zu Glaskapillaren mit einem Außendurchmesser von 0,9 mm, aber wer verwendet die noch? Aber wenn eine Quarzkapillare mit 0,4 mm Außendurchmesser eingebaut wird, bleibt ein riesiger Ringspalt zwischen Kapillare und Bohrung. Man kann sicher den Anschluß so fest ziehen, daß die Dichtung aus Graphit oder PTFE abdichtet. Sie hält aber nur ein paar Stunden oder wenige Temperaturzyklen dicht, danach ist das Dichtmaterial so weit in den Ringspalt – oder jeden anderen sich bietenden Hohlraum – geflossen, daß der Anschluß undicht wird. Für eine dauerhafte Dichtung muß das Dichtmaterial allseitig an festen Wänden anliegen.

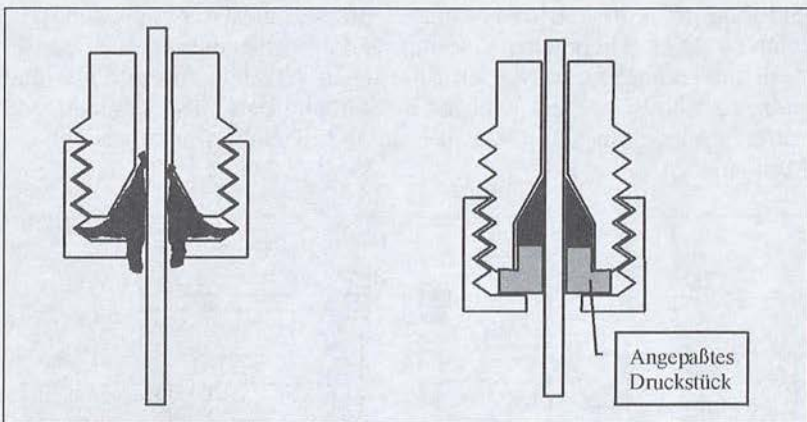


Abbildung 60: Links: Offene Kammer führt zum Fließen des Dichtmaterials. Rechts: Bei geschlossener Kammer bleibt die Form der Dichtung erhalten.

Graphit ist das preiswerteste und am besten dichtende Material für Säulenanschlüsse. Bewährt haben sich auch Dichtungen aus einer Mischung von Graphit und Polyimid (Vespel). Sie sind härter als Graphitdichtungen und fließen deshalb nicht so leicht. Sie dichten daher aber auch schlechter, und mit einer vernünftigen Anschlußkonstruktion wären sie überhaupt unnötig.

Angebotsvarianten

Von der Vielzahl angebotener Varianten haben sich nach Meinung der Autoren 3 besonders bewährt. Daher wurden sämtliche Gaschromatographen und andere Apparaturen mit einem dieser Systeme ausgerüstet. Damit können Trennsäulen von einem Gerät zum anderen getauscht werden, ohne daß sich an den Anschlüssen etwas ändert.

Max-Planck-Institut / Professor Schomburg

Diese gut durchdachte Verschraubungstechnik hat nach der Patentfreigabe sehr schnell überzeugt und wird heute von mehreren Herstellern angeboten. In jüngster Zeit hat auch ein GC-Hersteller seine Gaschromatographen mit diesem System ausgestattet. Gängige Handelsnamen sind Graphpack, Gradic und GP. Adapter für die meisten GC-Fabrikate sind lieferbar.

Die Dichtungen bestehen hier aus einem kleinen Edelstahlöpfchen, das teilweise mit Graphit gefüllt ist. Ein exakt passender Druckzylinder und eine geschlitzte Überwurfmutter pressen die Graphitpackung zusammen. Diese Dichtungen sind mit zu dem Außendurchmesser der jeweiligen Trennsäule passenden Bohrungen versehen. Wenn Säule und Bohrung richtig gewählt sind, ist das Graphit perfekt gekammert und verformt nur geringfügig – in die richtige Richtung, nämlich nur zur Kapillare hin.

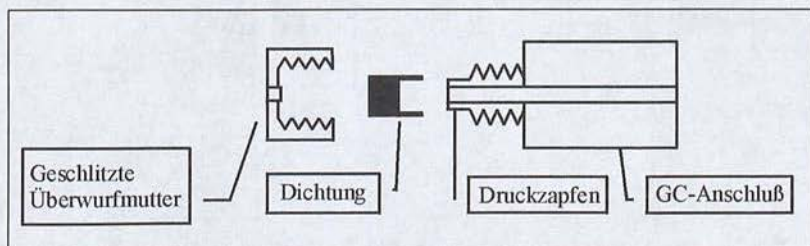


Abbildung 61: Graphpack-Anschluß an Injektor oder Detektor.

Die Dichtung ist so leicht, daß sie immer auf der Kapillare bleibt, die Mutter kann durch den Schlitz jederzeit abgenommen werden.

Eine Variante dieses Systems sind Töpfchen ohne Boden, also graphit-gefüllte Metallringe. Sie bieten dadurch eine weitere Dichtfläche. Sie werden unter der Bezeichnung 3-D-Dichtung vertrieben. Für manche Zwecke sind sie besser geeignet als die Töpfchen.

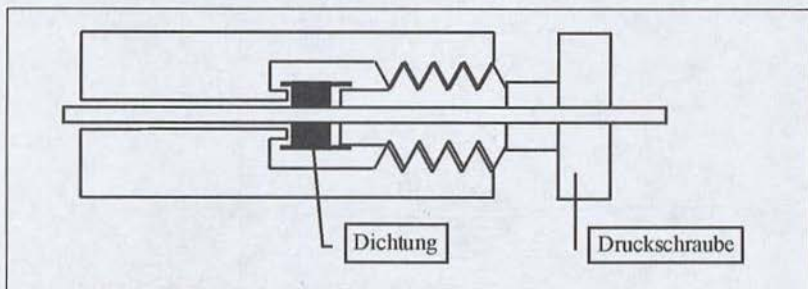


Abbildung 62: 3-D-Verbindung.

Eine weitere Applikation der 3-D-Verbindung ist ein Verbinders für Kapillaren unterschiedlichen Außendurchmessers. Bei normalen Schraubverbindern hat man keine Kontrolle über die Position des Kapillarenendes. Während das bei Kapillaren gleichen Durchmessers kein größeres Problem ist – man schiebt die Kapillaren einfach zusammen –, können Kapillaren unterschiedlichen Durchmessers ineinandergeschoben werden.

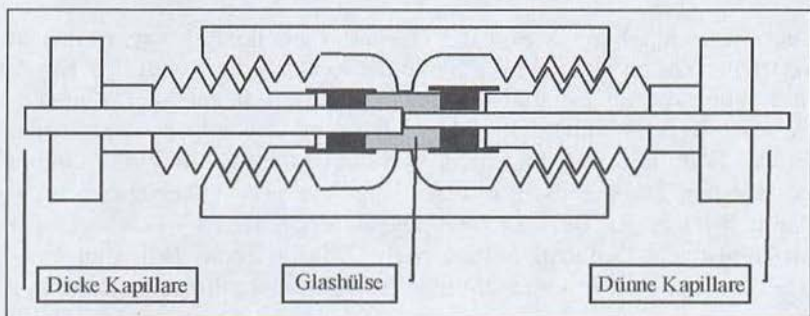


Abbildung 63: Kapillarverbinder mit Sichtfenster.

Bei dem oben abgebildeten Kapillarverbinder kann man durch die Glashülse die Positionen der Säulenenden sehen und so die Kapillaren optimal aufeinander ausrichten.

Siemens-Prinzip

Auch die bei Siemens-Gaschromatographen eingesetzte Kapillarverschraubung erfüllt die Forderung nach einer perfekten Kammerung der Graphitdichtung. Ein Metallring nimmt den Graphitkonus und ein Druckstück auf, alle Bohrungen sind exakt auf den Kapillaraußendurchmesser abgestimmt.

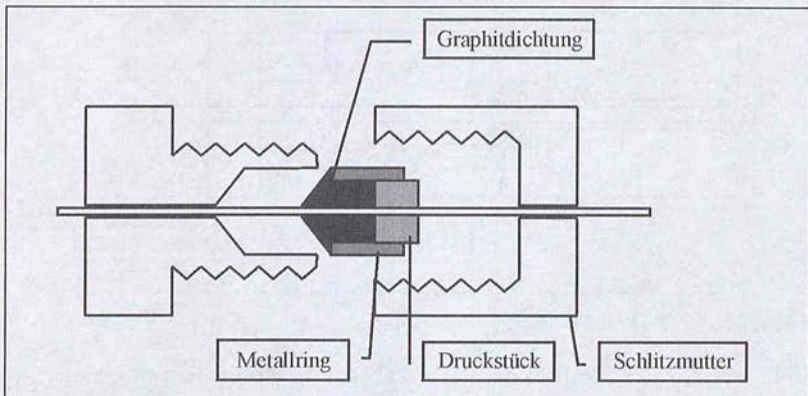


Abbildung 64: Siemens-Kapillarverschraubung.

Die geschlitzte Mutter kann auch bei dieser Verschraubung abgenommen werden. So wird die empfindliche Kapillare nicht mehr gefährdet.

Institut für Chromatographie / Professor Kaiser

Diese Verschraubung wird seit 1975 durch das Institut hergestellt und vertrieben. Auch hier sind die Maße der Verschraubung auf den Kapillardurchmesser abgestimmt. PTFE oder Graphit dienen als Dichtmaterial. Bei der Verwendung mit Glassäulen zeigt sich jedoch ein störender Effekt. Beim Drehen – hier dreht sich die Graphitdichtung mit – bleibt das Graphit kraftschlüssig mit der Kapillare verbunden. Diese bricht dadurch leicht ab. Bei den flexiblen Quarzkapillaren ist das weniger problematisch. Dennoch werden bei uns die Miconns (Miniatur Connectors) eher als sehr kleinvolumige Apparaturanschlüsse eingesetzt.

So zum Beispiel als Thermoelement-Verschraubung an einem Glasreaktor oder als Verbinder zwischen Metallkapillaren oder als leicht lösbare Verbindung zwischen 1 mm Metallkapillaren und Ventilanschlüssen mit Swagelok-Verschraubung. Bei letzterem wird die Miconn-Schraube über einen Adapter in die Swagelok-Mutter eingesetzt.

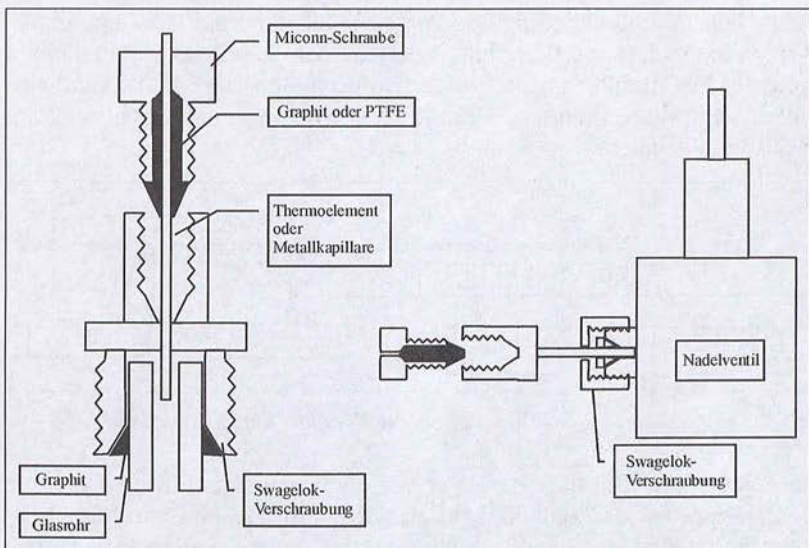


Abbildung 65: Miconn-Verschraubungen.

Bezugsquelle: Gerstel, Seekamp, Siemens, CS, AZ, Institut für Chromatographie.

Vorteile der Schreibtisch-Montage

Bei den Montagevorschlägen für Quarzglas kapillaren in Gaschromatographen findet man sehr phantasiereiche Methoden, wie man die richtige Einbautiefe in Injektor oder Detektor sicherstellt. Da wird die Säule mit Schreibmaschinen-Korrekturflüssigkeit, mit Kreide oder Filzstift markiert oder sogar ein Klebstreifen darumgewickelt. Oft setzen solche Hilfsmittel oder ihre Rückstände die mechanische Belastbarkeit der Quarzkapillaren herab. Bei der Markierung mit einem solchen Filzstift brach den Autoren schon nach kurzer Zeit die Säule direkt an der Markierung. Da dies mehrmals und an beiden Enden eintrat, konnte es kein Zufall mehr sein. Deshalb raten wir nicht nur von einer solchen Markierung ab, sondern bieten auch eine bessere Alternative an.

Wir verwenden die Anschlußtechnik mit graphitgefüllten Edelstahl-töpfchen, die von verschiedenen Herstellern geliefert wird. (Siehe auch das Kapitel „Standardisierte Kapillaranschlüsse“). Folgende Arbeitsweise hat sich bewährt: Die Bohrung im Graphit wird mit einem passenden Bohrer gereinigt und das Töpfchen über die Kapillare gescho-

ben. Danach muß unbedingt ein kurzes Stück der Kapillare abgeschnitten werden, da sonst Graphitpartikel in der Kapillare zurückbleiben können. Ein Adapter mit passender Bohrung und einer mm-Skala wird auf die Kapillare montiert. Der Adapter wird mit einem Schlüssel am Sechskant gehalten.

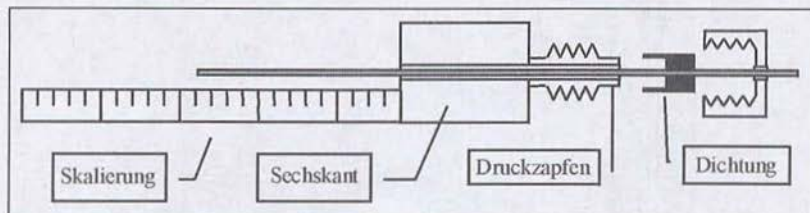


Abbildung 66: Montage der Dichtung auf die Kapillare mit Hilfswerkzeug.

Jetzt kann die Kapillare so lange verschoben werden, bis die richtige Einbautiefe auf der Skala abgelesen wird, anschließend wird die Dichtung durch Anziehen der Verschraubung auf der Kapillare fixiert. Die Verschraubung wird anschließend wieder gelöst. Die Position der Kapillare kann nun noch korrigiert werden, wenn man die Kapillare mit Hilfe eines Latexhandschuhs vorsichtig zieht. Der Handschuh verhindert, daß einem die Kapillare durch die Finger rutscht.

Diese Arbeit kann man problemlos am Schreibtisch erledigen. Die Kapillare wird anschließend im Gaschromatographen montiert. Das ist jetzt weit problemloser, da die Dichtung nicht mehr verschoben werden kann. Analoge Montagehilfsmittel für andere Verschraubungstypen kann man sich aus alten Verschraubungen des passenden Typs fertigen. Als Skala dient dann ein Lineal.

Bezugsquelle: Gerstel, Seekamp, CS, AZ

Welche Kapillare ist im Ofen?

Leider werden noch immer nicht alle neuen Kapillaren mit einer dauerhaften Markierung auf dem Käfig geliefert, von der man die Informationen über Seriennummer, Phase, Filmdicke, Länge und Innendurchmesser ablesen kann. Man kann sich mit kleinen, vorgestanzten Aluminiumschildern behelfen. Mit einer Reißnadel (Zirkelspitze) lassen sie sich gut beschriften. Um diese Information abzulesen, muß man aber erst den Ofen öffnen. Für unser Gaschromatographielabor haben sich selbstklebende Schilderrahmen zur Regalarchivierung bewährt. Sie

sind in Schreibwarenläden erhältlich (Durable, Schildfix 200 · 40 mm und 10 mm Breite). Mit Bleistift – nur Bleistift ist wirklich lichtecht und chemikalienbeständig – werden alle wichtigen Trennsäulendaten eingetragen. Neben den oben erwähnten werden noch Beschaffungsdatum und Maximaltemperatur eingetragen. Wenn, wie es bei uns an einigen Gaschromatographen zu Testzwecken der Fall ist, die Kapillare mehrmals wöchentlich gewechselt wird – und das noch bei wechselnden Nutzern –, muß nur noch das Schild von GC zu GC mitgenommen werden. Jetzt findet man seine Kapillare wieder. Die kleinen Schilder (10 mm Breite) verwenden wir zur Kennzeichnung der Einbaudaten. Hier werden Einbautiefe der Kapillare in Injektor und Detektor vermerkt. Siehe dazu auch das Kapitel „Kapillarverschraubung“.

Schreibtisch mit Stickstoffanschluß

Ein Stickstoffanschluß am Schreibtisch hat sich seit 2 Jahrzehnten bewährt. Er ist für viele Arbeiten unerlässlich, wie das Prüfen von Kapillaren oder Restriktionen auf Verstopfung, das Einjustieren von Druckhalteventilen, das Spülen von Spritzen oder Trennkapillaren. Ein Druckregler aus der Preßlufttechnik wurde über ein Auf/Zu-Ventil an die Laborversorgung für Stickstoff angeschlossen. Er ist bis zu etwa 3 bar gut regelbar. Eine 2 m × 1 mm Edelstahlkapillare wird an den Druckregler angeschlossen und mit dem anderen Ende an einem Gelenkgestell für Schreibtischlampen angebracht. So kann die Kapillare in jede beliebige Position geschwenkt werden. Der Anschluß von Kapillaren oder Spritzen erfolgt mit einem dickwandigen Silikonschlauch mit 0,5 mm Innendurchmesser und 2,5 mm Außendurchmesser. Damit ist eine ausgezeichnete Dichtigkeit bis etwa 2,5 bar zu erreichen. Andere Geräte werden über verschiedene Adapter angeschlossen. Dieser einfache Aufbau hat sich schon oft als Problemlöser bewährt.

Kapitel 7 – Bessere Trennungen und bewegte Peaks

Lösen von Trennproblemen

Für die Lösung aktueller Trennprobleme gibt es verschiedene Lösungsansätze:

- 1) Man kennt sich aus und optimiert die Trennung selbst – das ist der ideale Weg. Er ist allerdings zeitaufwendig und oft fehlt die passende Trennkapillare.
- 2) Man fragt jemanden aus dem Nachbarlabor – aber bei dem schnellen Arbeitsplatzabbau ist oft schon das Nachbarlabor verschwunden.
- 3) Man blättert die Kataloge der Trennsäulenhersteller durch und stellt fest, daß viele identische Trennungen dargestellt werden. Vom Zeitaufwand, nach einer ganz bestimmten Substanzmischung zu suchen, soll überhaupt nicht gesprochen werden.
- 4) Man kennt jemanden aus einem bestimmten Max-Planck-Institut. Die Leute dort können zwar nicht hexen, machen aber schwierige Lösungen praktikabel. Ein Beispiel: Eine speziell hergestellte Glaskapillare wurde über 5 Jahre zweimal täglich von -30 bis $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ gequält. Sie ist heute noch voll funktionsfähig.
- 5) Man fragt sich bei den Hotlines der verschiedenen Kapillarsäulenanbieter durch. Sie bieten bei Standardproblemen freundliche und kompetente Hilfe. Sobald es jedoch wirklich schwierig wurde – z. B. Proben mit stark schwankendem Wassergehalt und FID –, neigte man zum Verzicht auf den Auftrag oder bot eine Trennkapillare zum Testen an. Das erwähnte Problem konnte allerdings erst mit Hilfe einer speziellen Probenaufgabetechnik gelöst werden.

- 6) Ein bekannter Trennsäulenhersteller (Chrompack) hat eine CD-ROM mit 1450 Applikationen zusammengestellt, auf der man gezielt nach Analyten und anderen Kriterien suchen kann. Damit kann man in Ruhe seine Applikationsprobleme durcharbeiten oder wenigstens Hilfestellung finden. Die CD-ROM wird kostenlos abgegeben, Anruf genügt.
- 7) Noch aktuellere Applikationen kann man im Internet unter <http://www.chrompack.com> erhalten. Die Suchkriterien sind dieselben wie auf der CD-ROM, dazu kann man noch mit den Chromatographie-Experten des Hauses Kontakt aufnehmen. Allerdings wurde in der Zeit der Drucklegung dieses Buches die Firma an einen amerikanischen Geräte-Hersteller verkauft. Dieser will jedoch die bewährte Applikationsberatung und Internetadresse beibehalten.

Polare Phase für polare Analyten?

In der Gaschromatographie werden normalerweise nach der Formel „gleiches löst gleiches“ polare Analyten auf polaren Trennphasen und unpolare Analyten auf unpolaren Phasen analysiert. Diese Faustregel ist so einleuchtend, daß sie praktisch nicht mehr in Frage gestellt wird. Während die meisten Anwender noch vage wissen, daß unpolare Substanzen ohne weiteres auf polaren Säulen getrennt werden können, würden viele sofort verneinen, daß man polare Analyten auf unpolaren Phasen analysieren kann. Das stimmt aber nicht!

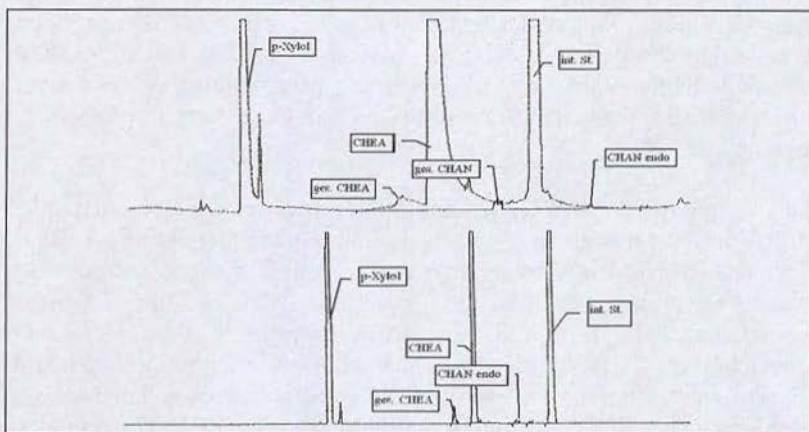


Abbildung 67: Trennung eines Gemischs von Aminen und Nitrilen. Oben: Trennung auf Carbowax. Unten Trennung auf SE 52. *gen. CHEA* = Cyclohexylethylamin, *CHEA* = Cyclohexenylethylamin, *CHAN* = entsprechende Nitrile.

Die oben dargestellte Probe aus polaren Substanzen wurde auf der unpolaren Phase SE 52 weit besser aufgetrennt als auf der polaren Phase Carbowax. Auch die Reproduzierbarkeit der Analyse war auf SE 52 besser – 0,9 % statt 4,3 %. Eigentlich kein Wunder, wenn man die Peakformen betrachtet. Dieses Ergebnis zeigt, daß bei guter Inertheit unpolare Phasen sehr gut polare Analyten trennen können. Die vorgebliche Faustregel taugt also höchstens als erster Anhaltspunkt.

Trennsäule mit einstellbarer Selektivität

Welche Selektivität braucht die Trennkapillare für mein Trennproblem? Polar oder eher unpolar? Leider fehlen immer sowohl die Zeit als auch das Geld, sämtliche von den Herstellern angepriesenen Kapillaren zu testen.

Wenn nun die Trennkraft der Kapillare nicht ausreicht, hilft meistens auch das Verlängern der Kapillare nichts, denn die Trennkraft einer Kapillarsäule steigt nur mit der Wurzel ihrer Länge an. Das heißt, daß eine Verdoppelung der Säulenlänge die Trennkraft nur um $\sqrt{2} = 1,41$ ansteigen läßt. Gleichzeitig verdoppelt sich aber die Analysenzeit (Siehe auch „Mut zum Kürzen“). Erheblich bessere Ergebnisse kann die Mitteldruckchromatographie erreichen. Dieses Verfahren wurde am Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim, von Professor R. Kaiser und R. Rieder entwickelt. Im Prinzip werden hier eine polare und eine unpolare Kapillare miteinander gekoppelt. Über eine zusätzliche hochpräzise Druckregelung an der Kopplungsstelle kann der Druckabfall über jede Säule – und damit die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases und die Verweilzeit der Analyten auf jeder Kapillare – variiert werden.

Das Kopplungsstück zwischen der polaren und der unpolaren Trennkapillare besteht aus einem einseitig geschlossenen Glasröhrchen. Beide Trennsäulen werden wie neben gezeigt in dem Glasrohr montiert. Zwei weitere Kapillaren werden tiefer montiert. Die eine führt Trägergas vom Druckregler 2 für die Mitteldruckkontrolle zu, die andere führt überschüssiges Gas von der Mitteldruckkontrolle über ein Nadelventil ab. Dieser zusätzliche Auslaß ist nötig, weil Druckregler einen gewissen Mindestgasfluß brauchen, um präzise zu regeln. Durch Verändern des Mitteldrucks kann man jetzt die Gasgeschwindigkeiten und damit die **Aufenthaltszeit** eines Analyten auf jeder Säule verändern. So kann man etwa 80 % der Polaritätsskala der verwendeten Säulen nutzen.

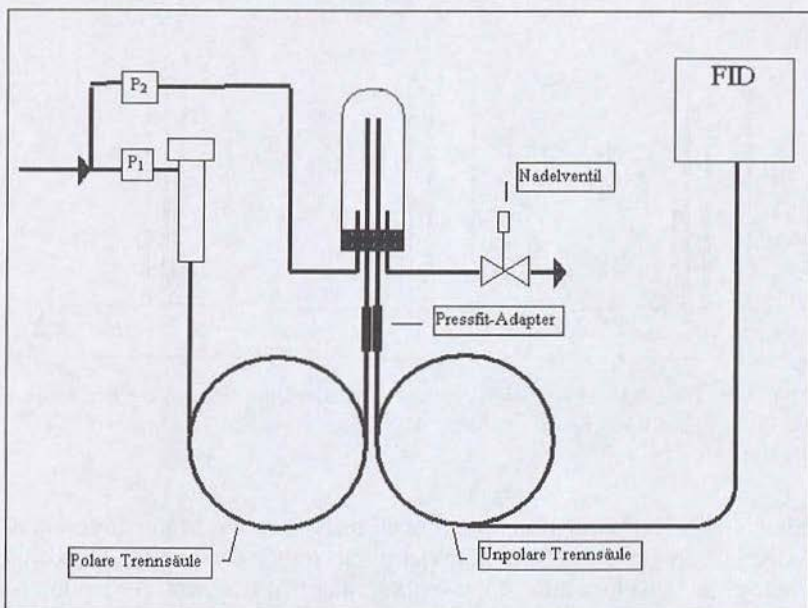


Abbildung 68: Bauprinzip der Mitteldruck-Gaschromatographie.

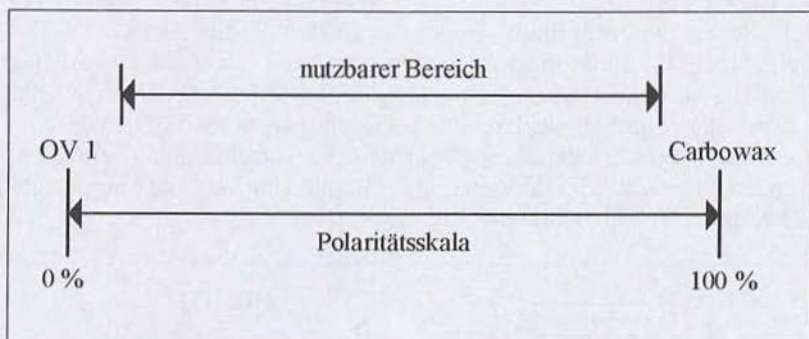


Abbildung 69: „Einstellbare“ Polarität durch Mitteldruck-Gaschromatographie.

Damit kann man die Selektivität der Trennsäulenkombination mit dem Drehknopf am Druckregler 2 einstellen.

Die Wirksamkeit dieser Methode wird an folgendem Test deutlich. Ein Demonstrationsgemisch aus Paraffinen und Ethylalkohol wurde bei 3 verschiedenen Mitteldrücken getrennt.

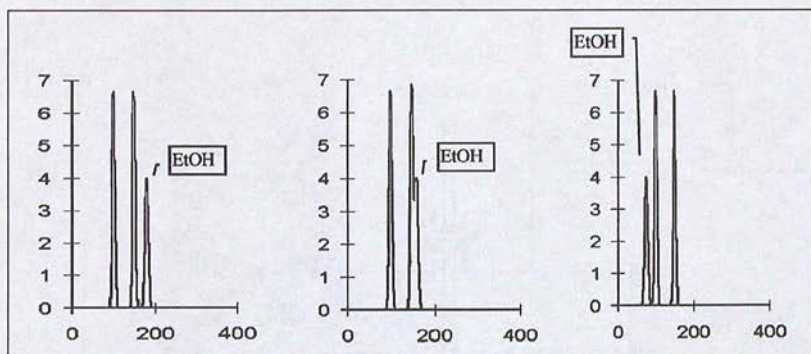


Abbildung 70: Effekt der Mitteldruck-Gaschromatographie, dargestellt am Beispiel Paraffine/Ethanol. Vordruck: 80 kPa; Mitteldruck von links nach rechts 10, 30, 50 kPa.

Ein solches Kopplungsstück kann man fertig kaufen. Man kann es sich jedoch auch ohne größere Schwierigkeit selbst herstellen. Als Basis dient eine Verschraubung für Stahlkapillaren mit einem Außendurchmesser von 1,6 mm ($1/16$ Zoll). Auf der einen Seite dieser Verschraubung wird ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit einer herkömmlichen Graphitdichtung eingedichtet. Zwei kurze Stücke einer unbeschichteten Quarzkapillare werden durch den Verbinder oben in das Schmelzpunktbestimmungsröhrchen geschoben. Zwei lange Stücke, ebenfalls von einer unbeschichteten Quarzkapillare, werden weiter unten in dem Röhrchen plaziert. Etwas Graphitpapier wird in den unteren Konus der Verschraubung eingelegt und die Verschraubung sehr langsam und vorsichtig festgezogen. Das Graphit umfließt die eingebrachten Kapillaren und dichtet das Kopplungsstück ab.

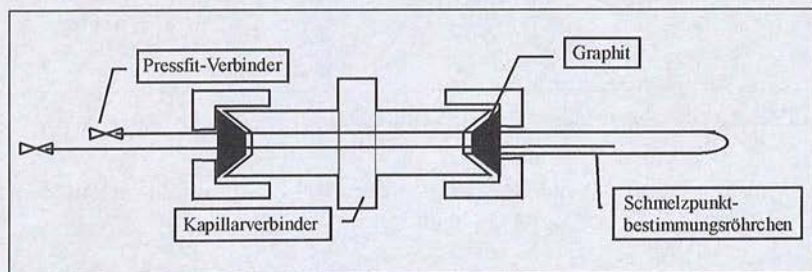


Abbildung 71: Selbstgefertigtes Kopplungsstück für die Mitteldruck-Gaschromatographie. Aus Platzgründen werden nur 2 der 4 Kapillaren dargestellt.

Man muß dem Graphit jedoch genügend Zeit zum Fließen lassen, daher nur ganz langsam anziehen. Die langen Anschlußkapillaren werden für den Anschluß der Mitteldruckkontrolle und des Nadelventils verwendet. An die kurzen Abschnitte werden die beiden Trennsäulen mit Pressfit-Verbindern angeschlossen.

Bezugsquelle Kopplungsstück: Seekamp

Versteckte Peaks

Oft stellt sich die Frage, ob sich im Chromatogramm nicht noch ein paar Komponenten unter anderen Peaks verstecken. Wenn diese Komponenten nicht allzu niedrig konzentriert sind, kann ein Trick diese Frage beantworten, ohne daß ein Massenspektrometer bemüht werden muß. Dazu muß die Trennung isotherm erfolgen. Wenn man jetzt die Peakbreiten auf halber Höhe miteinander vergleicht, muß die Peakbreite eines Peaks mit der Retentionszeit systematisch zunehmen. Nun ermittelt man die Totzeit des Systems. Eine graphische Darstellung der Peakbreite gegen den log der Netto-retentionszeit muß dann eine Gerade ergeben. Aber auch die einfachere Auftragung der Peakbreite gegen die Retentionszeit muß einen stetigen Kurvenverlauf ergeben. „Ausreißer“ sind überlagerte Peaks.

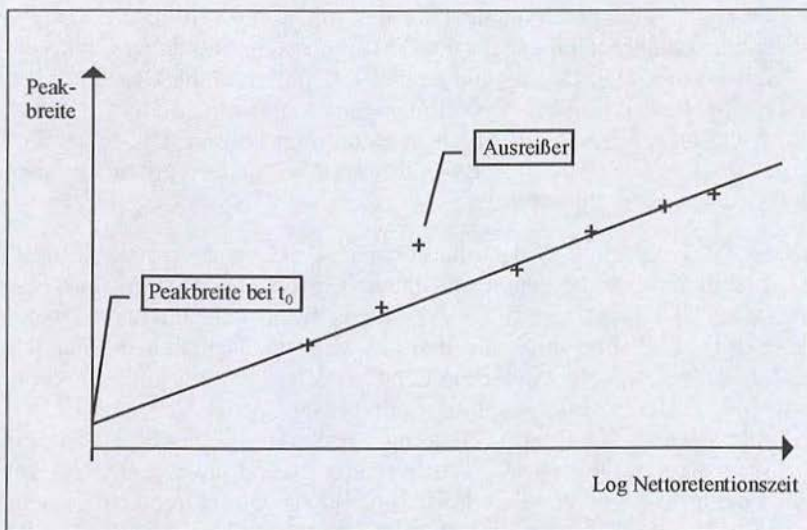


Abbildung 72: Auftragung der Peakbreite gegen log Netto-retentionszeit.

Kann man die Analyse nicht isotherm durchführen, läßt sich immerhin die Peakbreite gegen die Bruttoretentionszeit auftragen. Auch hier muß der Verlauf stetig sein, Peakbreiten, die nicht in die Reihe passen, weisen auf Überlagerungen hin. Dieser Test ist jedoch nicht so sicher wie bei isothermer Analyse.

Wenn man eine solche Graphik schon einmal erstellt hat, sollte man auch die Peakbreite bei Ablauf der Totzeit ermitteln. Dazu genügt es, die Gerade zur Totzeit zu extrapolieren. Dieses b_0 (nach dem $A \cdot B \cdot T$ -Konzept von Prof. Dr. Kaiser, Bad Dürkheim) ist ein guter Hinweis auf die Qualität der Probenaufgabe. Bei einer 30-m-Kapillare mit einem Innendurchmesser von 0,32 mm sollte sie höchstens eine Sekunde betragen. Bei größeren Peakbreiten ist eine Verbesserung der Dosiertechnik angeraten.

Geschobene Peaks

Multidimensionale Chromatographie ist ein Schlagwort, unter dem mehr oder weniger komplizierte Vorrichtungen angeboten werden. Alle dienen dem Zweck, aus einem komplexen Substanzgemisch, z. B. aus einem völlig überlagerten Chromatogramm, einen Anteil herauszuschneiden und zur weiteren Trennung einer zweiten Trennsäule zuzuführen. Diese trennt dann das vorher nicht getrennte Substanzgemisch weiter auf. Anfangs versuchte man das mit Schaltventilen. Es zeigte sich aber schnell, daß diese die Probe veränderten, und daher nicht verwendbar waren. Dr. Deans fand dann 1968, daß man die Druckbalance über eine Restriktion zur Schaltung eines Gasstroms benutzen kann, ohne daß dieser mit einem Ventil in Berührung kommt. Daher der Begriff „ventillose Schaltung“. Es sind natürlich Ventile vorhanden, aber eben nicht im probenberührten Gasweg.

Diese Systeme funktionierten hervorragend, sie waren jedoch kompliziert, schwierig zu bedienen und teuer. Ein neueres System nutzt die Tatsache, daß man dem Ende der ersten Trennsäule nur eine zweite oder dritte hinhalten muß, um den Gasweg umzuschalten. Es handelt sich um eine einfache Änderung der Geometrie, Ventile und die komplizierte Differenzdruckregelung fallen weg. Auch das aufwendige Kopplungsstück der Deans-Schaltung wurde durch ein wesentlich einfacheres ersetzt. Dieses, an einem privaten Institut entwickelte System wird heute in kommerzieller Form angeboten. Die Dome-Cap besteht aus einem kurzen, zugeschmolzenen Glasrohr. 4 Quarzkapillaren sind in unterschiedlichen Höhen fest eingebaut, eine kann über ein Schiebe-

stück und eine Schiebedichtung bewegt werden. Der Schieber wird über einen Exzenter von einem Motor bewegt.

Das Spülgas aus Leitung 1 spült die Glaskappe und hält den Systemdruck aufrecht. Das Eluat der Vorsäule strömt über die bewegliche Kapillare 2 in die Glashaube. Kapillare 3 führt zur Hauptsäule und zum Hauptdetektor, Kapillare 4 direkt zum Vorsäulendetektor. Kapillare 5 führt zum Manometer. Hier kann der Systemdruck abgelesen werden.

Befindet sich Kapillare 2 in der **unteren** Position, so strömt das Säuleneluat über Kapillare 4 direkt zu Detektor 1. Wird die Kapillare in die **obere** Position verschoben, fließt das Säuleneluat über die Haupttrennsäule 3 zu Detektor 2. Mit Hilfe kurzer Positionsveränderungen kann man auch sehr schmale „Chromatogrammabschnitte“ zur weiteren Trennung auf die zweite Trennsäule überführen.

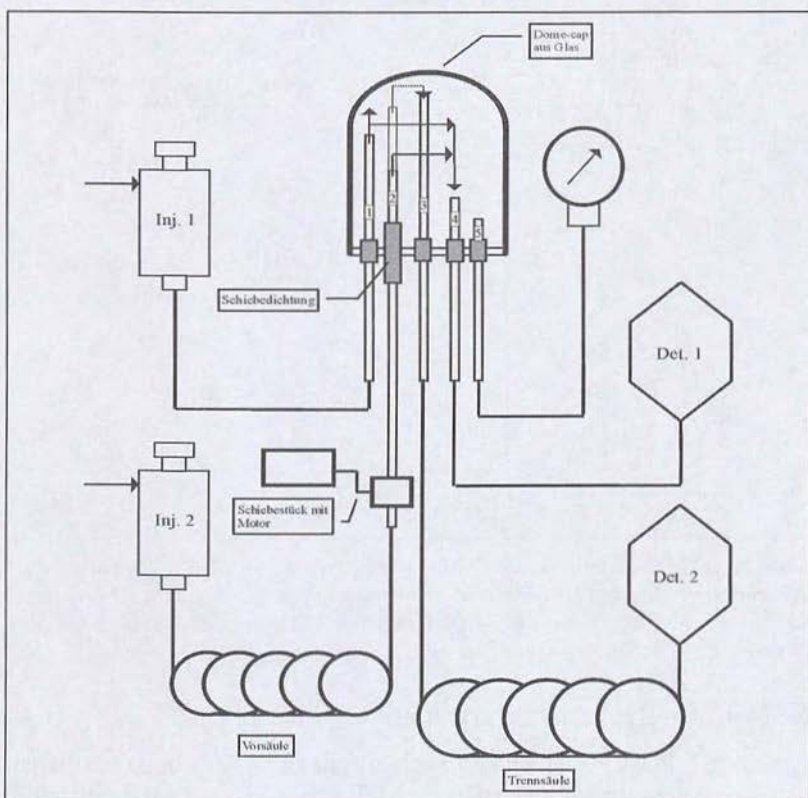


Abbildung 73: Schematische Darstellung der MCSS-Säulenschalttechnik.

Das Ganze funktioniert ohne Ventile oder Differenzdruckregler, die Analyten kommen nur mit Quarzglas und der stationären Phase der Trennsäule in Berührung. Es mag erstaunen, daß es in der Dome-Cap nicht zu störender Rückvermischung oder Peakverbreiterung kommt, die Ergebnisse sind aber überzeugend. Ein kleiner Verlust von wenigen Prozenten der Analyten ist aber bauartbedingt nicht zu vermeiden.

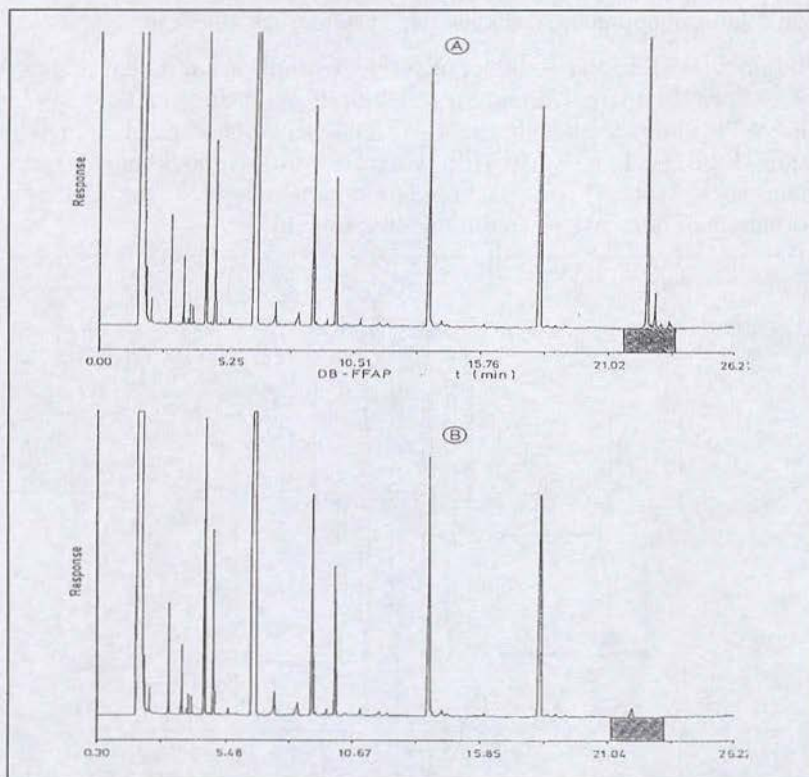


Abbildung 74: Ausschnitt aus 2 Chromatogrammen der Vorsäule. Vorsäule FFAP, der markierte Abschnitt wurde fast vollständig auf die zweite Säule überführt – durch einfaches Verschieben einer Quarzkapillare. Mit freundlicher Genehmigung von Hr. Sulzbach, Thermo-Quest, Langen.

Sekunden-Chromatographie

Ein als EZ Flash bezeichnetes System erlaubt es, mit herkömmlichen Gaschromatographen besonders schnelle Trennungen zu realisieren. Dabei wird die herkömmliche Kapillare durch die EZ-Flash-Kapillare

ersetzt. Diese Kapillaren sind mit allen herkömmlichen stationären Phasen lieferbar. Sie werden direkt von einer Widerstandsheizung aufgeheizt, dabei sind Heizraten von $20\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ – nicht pro Minute – realisierbar. Der Hintergedanke ist es, die Aufenthaltszeit auf der Trennkapillare, die ja stets auch Peakverbreiterung durch Längsdiffusion bedeutet, möglichst kurz zu halten. Die geringe Länge der EZ-Flash-Kapillaren trägt ebenfalls zu kurzen Trennzeiten bei. Dabei wird die Trennleistung keineswegs geringer als bei herkömmlichen Systemen, der einzelne Peak wird jedoch extrem schmal. Als Beispiel dient hier die Analyse eines Paraffingemischs, die Analysenzeit sinkt hier von 30 auf 3 Minuten.

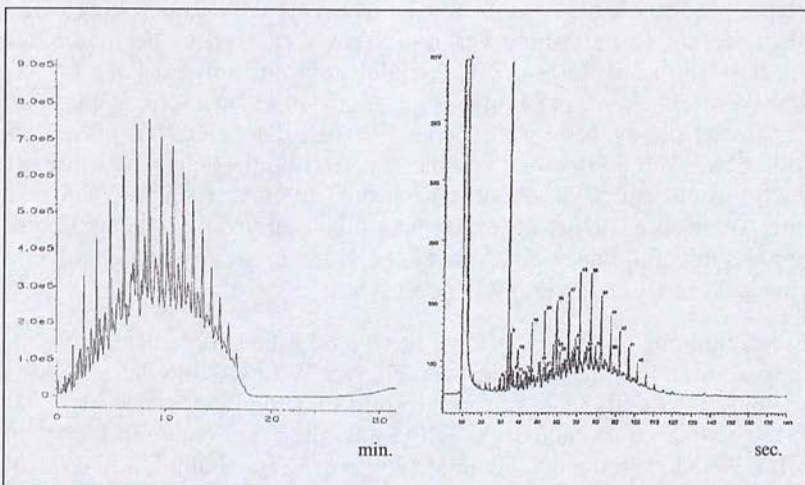


Abbildung 75: Trennung eines Paraffingemischs. Links: Konventionelle Gaschromatographie, Trennsäule $5\text{ m} \cdot 0,53\text{ mm I.D.} \cdot 2,65\text{ }\mu\text{m DB1}$. Rechts: Flash-GC, $6\text{ m} \cdot 0,25\text{ mm I.D.} \cdot 0,25\text{ }\mu\text{m DB5}$.

Vor allzu großer Euphorie muß jedoch gewarnt werden. Nur neuere Gaschromatographen mit wirklich schnellen Verstärkern und Datenerfassungssystemen können dieses Verfahren nutzen. Der Umbau älterer Gaschromatographen mit einer Zeitkonstante von 100 ms oder einer Abtastrate von 10 Hz bringt zwar schnellere Chromatogramme – aber auch falsche Werte. Für solche Fälle bietet dieselbe Firma ein Komplettsystem mit hoher Leistungsfähigkeit an – aber auch mit einem stolzen Preis.

Bezugsquelle: Thermo Instruments

Mut zum Kürzen – aber vorsichtig!

Beim Blick in die Kataloge für Trennkapillaren sieht man außer den früher üblichen Längen von 50 oder 60 Metern auch Kapillaren von 15 oder sogar nur 10 Metern. Das ist durchaus sinnvoll, denn nicht jede Trennung braucht so lange Säulen. Manchmal sind große Längen sogar nachteilig, eine Probenkomponente mit hohem Siedepunkt eluiert auf langen Säulen nach sehr langer Zeit. Da in dieser Zeit Peakverbreiterung stattfindet, trennt eine kurze Säule solche Substanzen oft besser.

Trennleistung bedeutet hier die Zahl von Peaks, die pro Minute getrennt werden können. Durch das Kürzen von Trennsäulen geht dabei nicht viel an Trennleistung verloren. Eine Verlängerung der Säule auf die doppelte Länge erhöht die Trennleistung nur um den Faktor 1,41, eine Verdreifachung der Länge ergibt nur den Faktor 1,73. Wenn man das berücksichtigt, ergibt also eine Kürzung der Säule von 60 auf 15 Meter eine Halbierung der Trennleistung – und das kann man sich oft noch leisten, zumal die Analysenzeit auf ein Viertel sinkt. Wenn also ihre Analyten auf einer 60 m Trennkapillare alle weit voneinander getrennt sind, sollte auch eine erhebliche Kürzung der Säulenlänge noch eine sichere Trennung ermöglichen.

Eine Erhöhung der Trennleistung durch die Verlängerung der Trennsäule ist somit nur eingeschränkt sinnvoll. Der Wechsel auf eine selektivere Phase oder eine Säule mit geringerem Innendurchmesser bringt eher Erfolg. Möglich ist auch der Wechsel auf eine Trennsäule mit dickerem Film. Eine Erhöhung der Trennleistung einer Säule kann schon erreicht werden, indem man etwas weniger Probe aufgibt.

Eine Warnung zum Kürzen von Säulen: Man kann nicht eine Trennkapillare von 60 m Länge halbieren und dabei erwarten, zwei identische 30-m-Säulen zu erhalten. Bei unpolaren Phasen mögen die beiden Hälften noch praktisch identisch sein, bei den polaren Phasen können sich die beiden Teilstücke schon erheblich unterscheiden. Daher verkaufen verantwortungsbewußte Hersteller von Trennkapillaren auch keine Endstücke aus dem Herstellungsprozeß, sondern die langen Mittelstücke.

Das Kürzen der Kapillare kann zum Mißerfolg führen, wenn ihr Detektorverstärker schnellen Signaländerungen nicht folgen kann. Die Kombination aus Verstärker und Schreiber sollte nach spätestens 50 ms 90 % des Peakvollausschlags anzeigen. Alle modernen Datensysteme

genügen diesen Ansprüchen, nur bei alten Systemen treten solche Probleme auf.

Umgerechnete Methoden

Schnellere gaschromatographische Analysen erhält man durch eine Verringerung des Innendurchmessers der Trennkapillare und durch Wechsel des Trägergases. Die Ursache sind die kürzeren Diffusionsstrecken bei engen Kapillaren und der höhere Diffusionskoeffizient bei leichten Gasen. Deshalb kann man nicht nur die Trägergasgeschwindigkeit erhöhen, sondern auch die Trennsäule wesentlich kürzer wählen. Bei konstanten Phasenverhältnissen bleiben die Retentionseigenschaften erhalten.

Tabelle 3: Auswirkungen der Änderung von Säuleninnendurchmesser und Trägergas bei konstantem Phasenverhältnis.

Trägergas	He	He	H ₂
Säuleninnendurchmesser [μm]	250	100	100
Säulenlänge [m]	100	40	40
Phasendicke [μm]	0,5	0,2	0,2
Vordruck [kPa]	275	812	588
Geschwindigkeitsfaktor	1	2,7	4,4
Säulenkapazität	15	1	1
Splitverhältnis	25	375	375
Phasenverhältnis	125	125	125

Bei der Verringerung des Innendurchmessers sind jedoch einige kritische Punkte zu beachten. Die engen Säulen besitzen einen hohen Flußwiderstand, daher müssen auch hohe Vordrücke angelegt werden. Im obigen Beispiel sind es bei der 40 m · 100- μm -Säule und Helium als Trägergas schon 812 kPa – ein Wert, den viele GC-Druckregler schon nicht mehr erreichen. Die Kapazität der dünnen Säulen ist gegenüber Standardsäulen stark verringert. Es muß also weniger aufgegeben oder das Splitverhältnis erhöht werden. Bei der Analyse von Spurenkomponenten kann dadurch diese Komponente unter die Nachweisgrenze des Detektors sinken. Die Verwendung enger Kapillaren erfordert auch sehr

schmale Aufgabebanden, denn die beste Trennung kann nicht wiedergutmachen, was schon bei der Probeninjektion falsch gemacht wurde.

Weitere Probleme können durch die sehr schmalen Peaks von 100- μ m-Säulen entstehen. Die Peakbreiten betragen hier nur etwa 0,1 Sekunde. Nur wenige Detektoren besitzen eine so schnelle Reaktionszeit. Der häufigste verwendete Detektor, der FID, ist jedoch schnell genug. Weiter ist das Datenaufnahmesystem zu berücksichtigen. Ältere Systeme haben oft 10 Hertz als schnellste Abtastrate. Das bedeutet, daß pro Sekunde nur 10 Meßpunkte aufgenommen werden – Peaks mit 0,1 Sekunden Breite werden vielleicht überhaupt nicht registriert, höchstens aber mit einem Meßpunkt pro Peak erfaßt. Damit läßt sich keine vernünftige Auswertung durchführen (siehe auch das Kapitel „Welche Abtastrate braucht ein A/D-Wandler?“). Insgesamt sollte sich jedoch niemand davon abschrecken lassen, enge Trennkapillaren zu verwenden. Wenn die Randbedingungen beachtet werden, ist die Verwendung solcher Kapillaren völlig unproblematisch, und die Analysenzeiten verringern sich drastisch.

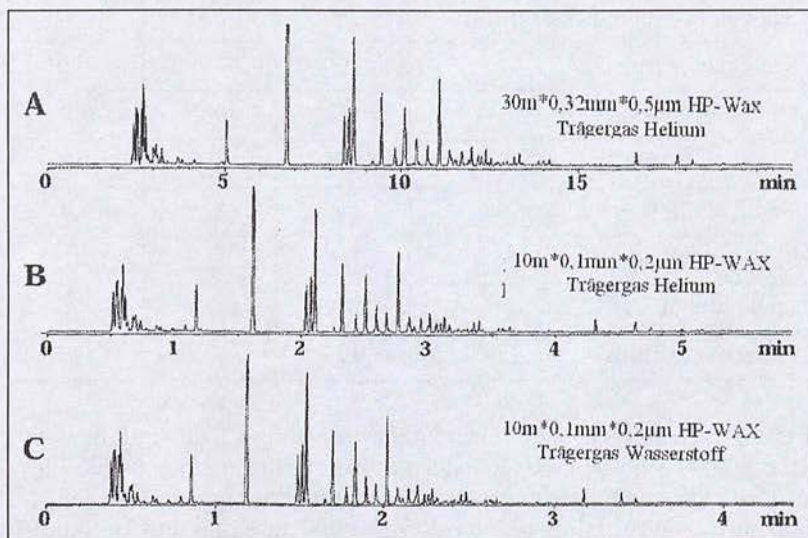


Abbildung 76: Trennung von Reformatbenzin auf verschiedenen Säulen mit Helium oder Wasserstoff als Trägergas. Mit freundlicher Genehmigung der Hewlett-Packard GmbH, Waldbronn.

Die in der Tabelle dargestellten Werte wurden mit dem „Capillary Column Method Translator“ von Hewlett-Packard berechnet. Dieses

kleine Programm erlaubt die Umrechnung von Methodenparametern auf andere Säulen bei unterschiedlichen Vordrücken, Temperaturprogrammen und Trägergasen. Man muß nur die Parameter der alten Trennkapillare, wie Trägergas, Vordruck, Kapillarlänge und Innendurchmesser, Filmdicke und das alte Temperaturprogramm angeben, das Programm rechnet dann das Temperaturprogramm und den Vordruck auf die neue Säule oder das neue Trägergas um. Ein sehr nützlicher Helfer bei der Übertragung von Methoden auf andere Trennsäulen. Die Software kann kostenlos per Internet über die HP-Homepage (<http://www.hewlett-packard.de/analytik> oder [/hp.com/go/chem](http://hp.com/go/chem)) heruntergeladen werden.

Rechnergestützte Optimierung

Die Optimierung einer Trennung auf einer bestimmten Trennkapillare ist eine zeit- und arbeitsaufwendige Sache. Optimieren kann man mit Hilfe eines veränderten Temperaturprogramms und mit dem Gasfluß in der Kapillare. In jedem Fall muß nach einer Veränderung eines dieser Parameter erst das Chromatogramm abgewartet werden, ehe man den nächsten Versuch planen kann. Diesen Zeitaufwand zu verkürzen, war die Absicht bei der Entwicklung von Programmen zur Optimierung von Trennungen. Nun lassen sich aber nicht alle Parameter, von denen die Trennung abhängt, rein rechnerisch erfassen. Trennsäulen derselben Phase vom selben Hersteller fallen immer etwas unterschiedlich aus. Deshalb ist es zwecklos, die Optimierung mit vorher ermittelten Daten einer Phase zu beginnen. Die Optimierung im Computer kann erst beginnen, nachdem die Daten einer konkreten Trennkapillare erfaßt wurden. Für eine vollständige Erfassung der Trennsäulendaten sind 3 Trennversuche auf der Trennkapillare nötig. Der Einfluß des Temperaturprogramms wird durch 2 Trennungen mit unterschiedlichen Aufheizraten untersucht. Dann folgt eine Trennung bei verändertem Druck, um auch den Einfluß der Trägergasgeschwindigkeit zu erfassen. Aus diesen Daten errechnet das Programm den Einfluß von Temperatur- und Druckprogramm auf Retentionszeit und Peakbreite. Erst jetzt kann am Rechner mit verschiedenen Temperaturprogrammen und Drücken experimentiert werden. Nun dauert es nicht mehr viele Minuten, bis man das Ergebnis der Trennung sieht, sondern nur noch Sekunden.

Solche Optimierungsprogramme werden von mehreren Herstellern angeboten. Die Autoren hatten die Gelegenheit, eins dieser Programme (GC-SOS, ChroMaSoft) gründlich zu testen. Die Resultate zeigen die

folgenden Chromatogramme. Untersucht wurde ein Gemisch von Weichmachern, das kritische Paar ist mit einem Stern markiert. Als zu erfüllende Bedingungen wurden festgelegt: 1) Die Auflösung zwischen den Peaks sollte mindestens 2 betragen; 2) Alle Peaks sollten innerhalb des Temperaturprogramms eluiert werden; 3) Die Zeit für eine Analyse sollte möglichst kurz sein; 4) Am Gaschromatographen können nur 3 verschiedene Temperaturrampen gesetzt werden.

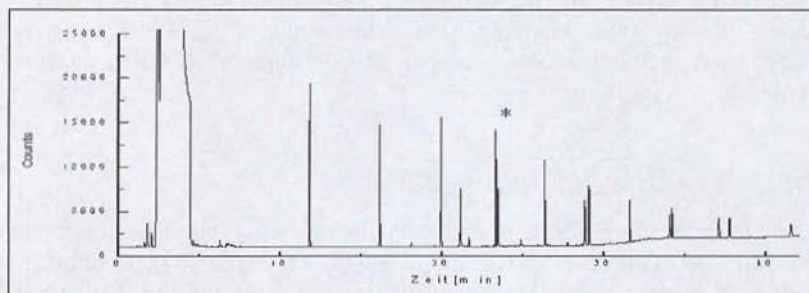


Abbildung 77: Analyse vor der Optimierung. $P = 117 \text{ hPa}$, Temperaturprogramm: 2 min 40°C , 8°C/min auf 280°C , 10 min 280°C . Trennsäule $50 \text{ m} \cdot 0,32 \text{ mm I.D.} \cdot 1,05 \mu\text{m HP5}$.

Das Chromatogramm oben zeigt den Zustand vor der rechnergestützten Optimierung. Eine Analyse dauerte 42 Minuten, das kritische Paar ist Basisliniengetreunt.

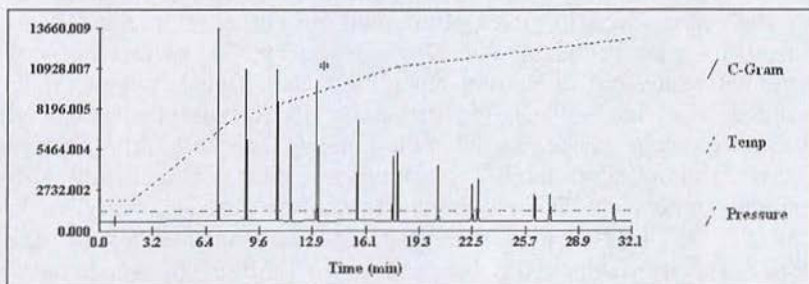


Abbildung 78: Errechnetes Chromatogramm nach der Optimierung. $P = 140 \text{ hPa}$, Temperaturprogramm: 2 min 40°C , 20°C/min auf 160°C , 8°C/min auf 240°C , 3°C/min auf 290°C . Trennsäule $50 \text{ m} \cdot 0,32 \text{ mm I.D.} \cdot 1,05 \mu\text{m HP5}$.

Das obige Chromatogramm wurde auf dem Rechner simuliert. Die Analysenzeit sank von 42 auf knapp 35 Minuten, das kritische Peakpaar hat eine Auflösung von 2,02. Diese Simulation mußte sich nun an einer realen Analyse bei den vorgeschlagenen Parametern messen.

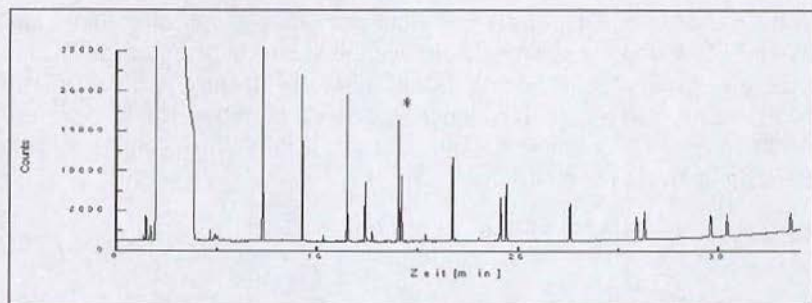


Abbildung 79: Reales Chromatogramm unter den Bedingungen der Simulation.

Hierbei zeigen sich besonders im späten Bereich des Chromatogramms beträchtliche Abweichungen zwischen berechneter und gemessener Retentionszeit. Bei dem letzten Peak im Chromatogramm liegt diese Abweichung bei immerhin 2,5 Minuten (8 % der Retentionszeit). Um auszuschließen, daß die Ursache dieser Abweichung in einem falsch eingestellten Druck liegt, wurde die Simulation mit einem Druck von 135 hPa – dies entspricht einer Reglerabweichung von knapp 5 % – wiederholt. Nun zeigten zwar die früh eluierenden Peaks gute Übereinstimmung (0,128 Minuten bzw. 0,17 % der Retentionszeit), die Abweichungen bei hohen Retentionszeiten sind etwas verändert, sie liegen jetzt bei 2,1 Minuten (6,5 % der Retentionszeit). Die Auflösung zwischen den Peaks wurde recht gut wiedergegeben. Weiter fällt auf, daß das Programm die eingegebenen Daten für die Peakbreite unverändert beibehält. Das Programm erlaubt schon bei der Dateneingabe nur die Angabe eines Wertes, so ist natürlich keine Simulation der Peakbreiten möglich. Im realen Chromatogramm sind die Peaks dagegen schmaler geworden, da sich die Aufenthaltszeit auf der Trennkapillare verringert hat und das Temperaturprogramm bis zum Schluß läuft. Das Programm bietet auch die Möglichkeit, die Methode auf andere Säulenlängen und Säulennendurchmesser zu übertragen. Dabei sollte man aus zwei Gründen vorsichtig sein. Einmal variieren die Phaseneigenschaften von Säule zu Säule etwas, andererseits berücksichtigt das Programm nicht die auf dünneren Trennkapillaren deutlich schmalere Peaks.

Wunder sind von einer solchen Optimierung noch nicht zu erwarten, die Programme werden aber stetig weiterentwickelt. Die Optimierung ist dennoch nützlich, da sie einem immerhin einen schnellen Überblick über Veränderungen verschafft. Die Feinoptimierung muß weiter am Gaschromatographen erfolgen. Manche Peaküberlagerungen lassen sich nicht durch eine Veränderung von Temperaturprogramm oder

Druck beseitigen. Dann hilft vielleicht der Wechsel auf eine Säule anderer Polarität. Es kann noch ein weiteres Problem auftreten. Wenn man die Analyse mit Standards auf kürzeste Trennzeiten optimiert, kann es sein, daß neu auftauchende Peaks von bereits vorhandenen verdeckt werden. Es lohnt sich also nicht, die Peaks im Chromatogramm allzu dicht zusammenzudrängen.

Bezugsquelle: ChroMaSoft, Restek

Restriktion ändert Trennverhalten

Üblicherweise injiziert man seine Probe, und wenn diese nicht getrennt ist, dreht man an den Knöpfen für die Temperatur und den Trägergasdruck. Wenn das keinen Erfolg bringt, probiert man eine andere Trennphase. Die Trennsäule bleibt jedoch immer direkt im Detektor montiert, so daß das Gas ungehindert ausströmen kann. Somit besteht bei einem Trägergasdruck von 0,8 bar ein Druckabfall von 0,8 bar auf 0 bar über die Trennsäule. Null ist aber nicht ganz richtig, denn das ist der Luftdruck des Tages, und der ändert sich mit dem Wetter. Durch diese Druckänderung ändert sich auch die Retentionszeit der Analyten.

Aus diesem Grund wurde schon vor 2 Jahrzehnten von Prof. Dr. Kaiser, Bad Dürkheim, die Montage einer Restriktion zwischen Trennkapillare und Detektor vorgeschlagen. Vor der Restriktion zugemischtes Trägergas macht den Druckabfall über die Trennsäule unabhängig vom Tagesdruck. Später wurde aus dieser Technik die Mitteldruckchromatographie entwickelt.

Diese Technik, bei der zwei Trennsäulen unterschiedlicher Polarität hintereinandergeschaltet werden, wurde im Abschnitt „Säule mit einstellbarer Selektivität“ näher beschrieben.

Es gibt aber noch eine weitere Anwendungsmöglichkeit für eine solche Restriktion. Schaltet man ein Stück 100- μ m-Kapillare zwischen Trennsäule und Detektor, so muß man einen erheblich erhöhten Vordruck einstellen, um dieselbe Trägergasgeschwindigkeit wie vorher zu erreichen. Der Säulendruck ist erhöht, und damit auch die Dichte des Trägergases und der Probe. Dadurch ist eine intensivere Wechselwirkung zwischen Probe und stationärer Phase möglich. Besonders bei leichtflüchtigen Analyten konnte in der Literatur eine erhebliche Verbesserung der Trennleistung festgestellt werden. Die Restriktion wurde einfach über einen Pressfit-Verbinder an die Trennkapillare gekoppelt.

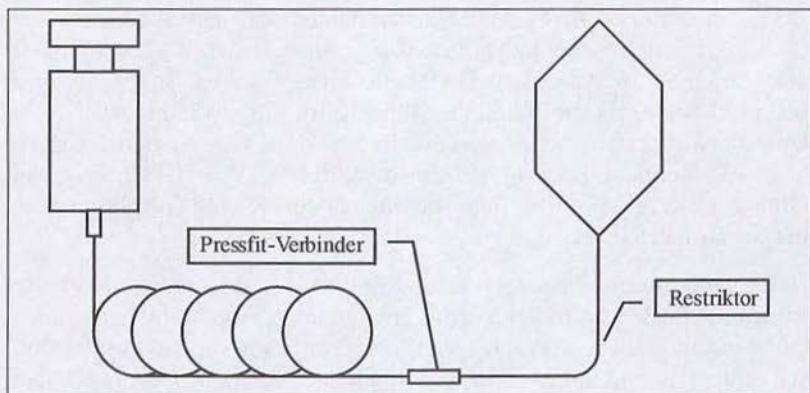


Abbildung 80: Restriktor vor dem Detektor zur Erhöhung der Gasdichte auf der Trennsäule.

Die Strömungsgeschwindigkeit in der Trennsäule bleibt dabei annähernd konstant. Wenn der Druckabfall über die Säule vorher bei 0,8 bar lag, so ist jetzt ein Druckabfall über Trennkapillare und Restriktion von z. B. 2 bar nötig. Davon entfallen 0,8 bar auf die Trennkapillare und 1,2 bar auf die Restriktion.

Zur Zeit wird von einem Hersteller von Spezialzubehör für die Gaschromatographie die Fertigung eines speziellen Verbinders für die Kopplung von 0,32-mm-Kapillaren mit 100- μ m-Restriktoren aufgenommen. Dieser erlaubt die Kopplung mit Graphitdichtungen.

Bezugsquelle: Seekamp

Trennkapillare im Wasserbad

Es gab einmal eine Zeit, in der Quarzglaskapillaren mit einer hochtemperaturstabilen stationären Phase und einer aluminiumbedampften Kapillaroberfläche den letzten Stand der Technik darstellten. Endlich war es möglich, ohne nennenswertes Phasenbluten die Alkane bis etwa C₆₀ als scharfe Peaks zu eluieren.

Für ein am Institut zu analysierendes, dieselöhlähnliches Produkt war ein Temperaturprogramm zwingend erforderlich. Einige Wochen lang lieferte die aluminiumbeschichtete Trennsäule zufriedenstellende Ergebnisse. Doch dann zeigte der Integrator während einer Analyse nur noch die Basislinie an, ohne daß eine Störung zu erkennen war. Da bereits der Verdacht bestand, daß Aluminium – auch in dünnen Schichten

– sich in seinem Ausdehnungskoeffizienten zu stark von dem des Quarzglas unterscheidet, lag es nahe, einen Bruch der Kapillare in der Wicklung zu vermuten. Die Stelle eines solchen Bruchs ist aber kaum zu orten, da die Kapillare ohne Käfig aufgewickelt war. Wenn kein Wasserstofflecktester vorhanden ist, kann nur noch die direkte Methode helfen. Eine Schüssel mit destilliertem Wasser wurde in den Ofen gestellt und die Kapillare hineingetaucht: Kleine Gasblasen zeigten die Bruchstelle an.

Heute sind aluminiumbeschichtete Kapillaren wieder vom Markt verschwunden. Sie waren den Anforderungen bei temperaturprogrammierten Analysen nicht gewachsen. Temperaturbeständigere Polyimidbeschichtungen und innen quarzbeschichtete Edelstahlkapillaren haben die Lücke geschlossen.

Probleme bei Hochtemperaturanalysen siehe auch unter „Kalter FID“.

Peaks spazierentragen

Bei einem Kollegen lief schon seit Jahren eine Reaktor mit einem vollautomatischen Gaschromatographen zur Produktionskontrolle. Eines Tages tauchte im Chromatogramm ein neuer Peak auf. Nachdem ausgeschlossen werden konnte, daß es sich um eine Verunreinigung handelt, mußte es sich um ein neues Produkt handeln. Jetzt war guter Rat teuer, denn der neue Peak brauchte einen Namen.

Den Produktstrom auszufrieren, hätte bei der kleinen Versuchsanlage zu lange gedauert. Wegen des unangenehmen Geruchs wurde das nicht der Analyse zugeführte Produktgemisch von einem Katalysator vollständig oxidiert. Das GC-MS-Gerät stand jedoch weit entfernt in einem anderen Raum.

Die Lösung war ganz einfach: Das Reaktionsgemisch wurde wie gewöhnlich in den Online-Gaschromatographen injiziert, und das Erscheinen des ersten Peaks im Chromatogramm abgewartet. In diesem Moment wurde das Trägergas abgestellt und die Ofentür zur schnellen Abkühlung geöffnet. Anschließend wurde die Kapillare ausgebaut und in das GC-MS eingebaut. Da im Institut ein standardisiertes Anschlußsystem verwendet wird (Graphpack), genügte es, die Graphitdichtungen auf der Kapillare zu verschieben, um die Anschlußlängen auf das neue Maß zu bringen. Die Kapillare wurde in den Gaschromatographen eingebaut und bei Raumtemperatur mit Trägergas gespült, um die eingedrungene Luft zu entfernen, dann wurde der Gaschromatograph auf-

geheizt, und das Chromatogramm wurde eluiert. Dabei trat keine Veränderung von Peakbreite oder Peakform auf. Nun konnte das neue Produkt identifiziert werden.

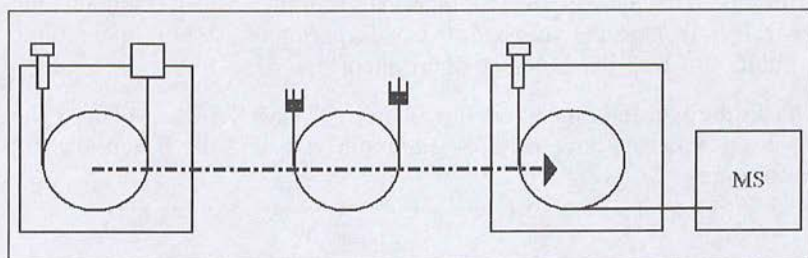


Abbildung 81: Transport eines Peaks zur Identifikation.

Spätere Gespräche mit alten Vertriebsmitarbeitern von GC-Herstellern ergaben, daß diese Methode seit vielen Jahren bekannt ist. Diese hatten nämlich festgestellt, daß nach einer abgebrochenen Gerätevorführung beim Kunden – das war damals noch üblich –, bei dem nächsten Kunden erst das Chromatogramm der vorigen Demonstration abgewartet werden mußte. Diese „eingefrorenen Chromatogramme“ halten sich so lange, daß sie rund um die Welt verschickt werden können. Wichtig ist nur, daß die Anschlußtechnik bei den Geräten identisch ist.

Siehe auch „Standardisierte Kapillaranschlüsse“

Peaks fangen

Trotz der vielen dicken Chemikalienkataloge, unter deren Last die Regale fast zusammenbrechen, gibt es noch genügend Substanzen, die nicht zu kaufen sind. Oft handelt es sich um Substanzen aus Reaktionen, die man durch gezielte Reaktionsführung und selektive Katalysatoren unterdrücken kann. Für Untersuchungen der Reaktion braucht man jedoch etwas von diesen Substanzen. Man kann mit diesem Problem zu einem Universitätsinstitut gehen, und schon hat ein Student monatelang zu tun, um diese Substanz zu synthetisieren. Eine andere Möglichkeit ist die mikropräparative Trennung in einem Gaschromatographen. Speziell dafür eingerichtete Gaschromatographen gibt es bei Siemens und Gerstel. Ein teurer Weg, um ein paar Milligramm Substanz zu bekommen. Eine aufwendige mikropräparative cis-trans-Trennung für unsere Zwecke hätte als Dienstleistung leicht über 10.000 DM kosten können – dabei war das noch ein Freundschaftspreis.

Was kann man also tun, um doch noch einen Peak unbeschädigt aus dem Chromatogramm herauszuholen, ohne dabei sein gesamtes Jahresbudget zu verlieren? Einen erfolgreichen Versuch hat dazu einer der Autoren an der Universität Tübingen ausgeführt. Es wurde jedoch eine gepackte Trennsäule verwendet, das Experiment ist also nicht ohne weiteres auf Kapillarsäulen zu übertragen.

Die Probe wurde kontrolliert überdosiert, so daß der überladene Peak noch gut von den anderen Peaks getrennt war, und die Retentionszeit bestimmt.

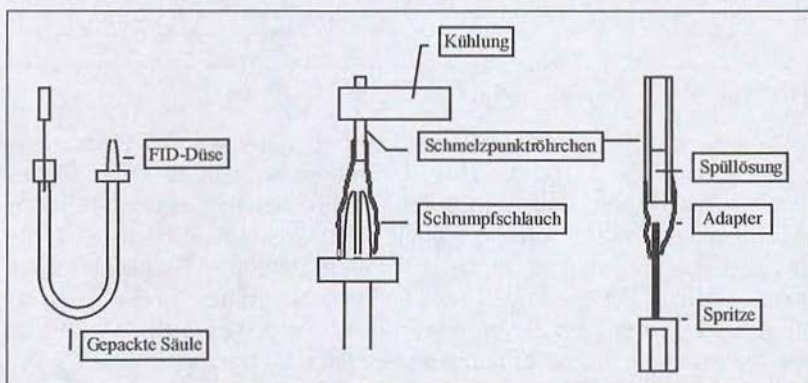


Abbildung 82: Beispiel zur Isolierung einer Komponente durch ein gekühltes Glasrohr mit einer gepackten Säule.

Bei der nächsten Injektion wurde nach dem ersten Peak die Flamme am FID gelöscht, der Detektorkopf entfernt und ein beidseitig offenes Schmelzpunktbestimmungsröhrchen mit einem Schrumpfschlauch auf die FID-Düse gesetzt. Das Röhrchen wurde – während der Peak eluierte – mit einem alkoholgetränkten Papiertaschentuch gekühlt. Wenn man einen Brocken Trockeneis verwendet, erzielt man auch bei leichtflüchtigen Substanzen gute Erfolge (siehe auch „Arktische Kälte im Ofen“). Nachdem der Peak eluierte, wurde das Röhrchen mit einer Mikroliterspritze ausgewaschen. Eine Kontrollinjektion der Waschlösung zeigte, daß die gesuchte Komponente eingefangen wurde.

Lagern von GC-Kapillaren

Man kann sich trefflich darüber streiten, ob Trennsäulen unter Schutzgas mit den Enden in einem alten Septum eingestochen oder anders gelagert werden sollen. Nach unserer Ansicht genügt es, Trennsäulen mit

unpolarer stationärer Phase einfach in einem dicht schließenden Polybeutel aufzubewahren. Auch bei polaren Phasen verfahren wir so, wenn wir sicher sind, daß keine Probebestandteile auf der Kapillare verblieben sind. Da bei polaren Phasen ohnehin die Lebensdauer begrenzt ist, wird sie gelegentlich neu angeschafft.

Bei Spezialsäulen, die als Sonderanfertigung bezogen wurden, wenden wir zwei aufwendigere Verfahren an. Für die längere Lagerung ohne direkten Zugriff verwenden wir eine Metallkapillare mit zwei Standardkapillaranschlüssen.

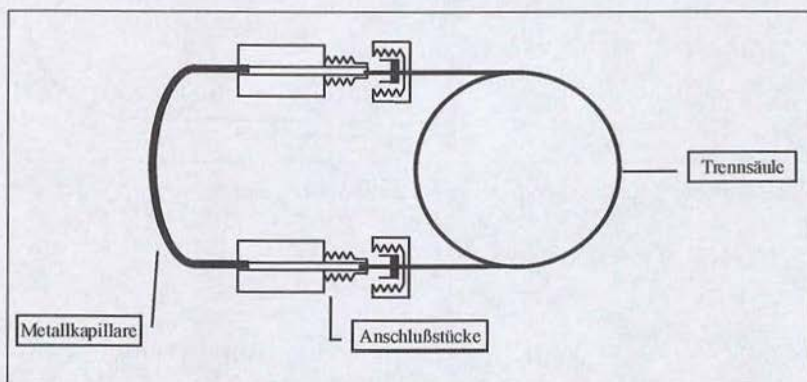


Abbildung 83: Lagerung einer Trennsäule unter Inertgas mit Hilfe einer Schlaufe.

Nachdem die Kapillare einseitig an die Schlaufe angeschlossen wurde, wird sie mit Inertgas gespült. Anschließend wird die zweite Verbindung verschraubt. Dank des Standardanschlußsystems kann die Graphitdichtung auf der Kapillare verbleiben. Wenn die Metallkapillare lang genug ist, können die Dichtungen auch in ihrer Anschlußposition bleiben. Wenn die Kapillare bald wieder verwendet werden soll, schließen wir die Kapillare einseitig an einen Adapter an, der über eine Restriktion mit Inertgas gespült wird. So kann kein Sauerstoff und kein Schmutz aus der Laborluft auf die Säule gelangen. Auch hier verbleiben die Dichtungen auf der Kapillare.

Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung von Septen, in die das Ende der Kapillare eingestochen wird, oder von Pressfit-Kappen (Hewlett-Packard). Auch können beide Enden mit einem Pressfit-Verbinder zusammengekoppelt werden. Nachteil dieser Verfahren ist, daß die Kapillarenden danach jedesmal abgeschnitten werden müssen. Man kann aber auch die Enden mit einem Schraubverbinder zusammenkoppeln.

Wenn man dasselbe Verschraubungssystem wie bei dem jeweiligen Gaschromatographen verwendet, können hier die Dichtungen auf der Kapillare bleiben. Sie müssen beim Wiederanschießen der Säule nur noch in die richtige Position gebracht werden.

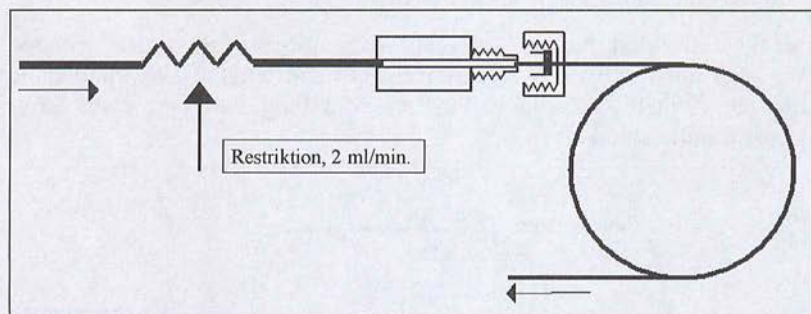


Abbildung 84: Lagerung von Trennsäulen unter Schutzgasfluß.

Kapitel 8 – Detektoren und eher unbekannte Probleme

Neues Brenngas für FID

Als Brenngas für den FID wurde anfangs Sauerstoff verwendet. Man erkannte aber bald, daß synthetische Luft ein besseres Signal ergab. Lange Zeit kümmerte sich niemand darum, ob synthetische Luft nur die bessere oder aber die beste Gasmischung ist. Messer-Griesheim hat nun durch systematisches Variieren der Zusammensetzung ein neues, patentiertes Brenngasgemisch entwickelt, das unter dem Namen FID-MIX vertrieben wird. Abhängig vom Gerätetyp und von der analysierten Komponente soll es die Empfindlichkeit um bis zu 100 % steigern. Die Nachweisgrenze liegt, je nach Kohlenwasserstoff, ohne Anreicherung bei bis zu 10 ppb.

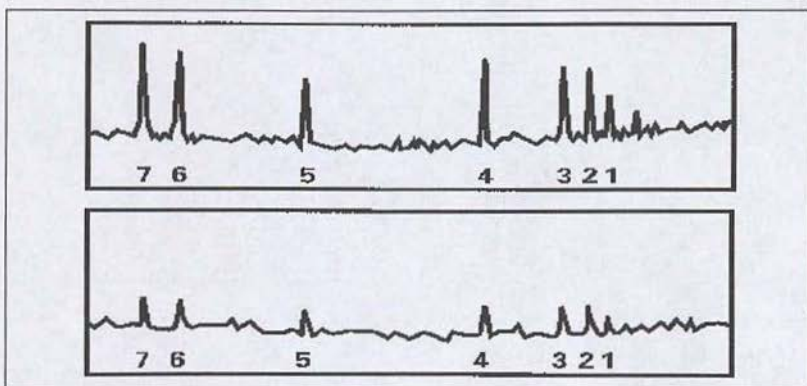


Abbildung 85: Chromatogramm eines Gemisches aus je 50 ppb Methan, Ethan, Ethen, Propan, Propen, i-Butan und n-Butan. Oben: Brenngas FID-MIX. Unten: Brenngas synthetische Luft. Mit freundlicher Genehmigung von Messer-Griesheim, Frankfurt am Main.

Wenn Sie vorher synthetische Luft aus Stahlflaschen verwendet haben, sind bei Wechsel auf den FID-MIX keine Änderungen an der Brenngasversorgung nötig. Wurde vorher ein Gasgenerator eingesetzt, wird noch ein Flaschendruckminderer benötigt. Auch die Gasströme im FID brauchen nicht verändert zu werden. Der Hersteller gibt an, den FID-MIX auf Gaschromatographen aller namhaften Gerätehersteller mit Erfolg geprüft zu haben.

Bezugsquelle: Messer-Griesheim

Kalter FID

Viele FIDs von handelsüblichen Gaschromatographen sind für den Einsatz von Hochtemperaturgaschromatographie kaum geeignet. Da helfen auch Prospektangaben von bis zu 500 °C beheizbaren FID nicht über die entscheidende Schwachstelle hinweg. Denn diese 500 °C werden zwar an der Stelle des Heizblocks erreicht, an der sich der Temperaturfühler befindet. Für die Chromatographie entscheidende Teile des Detektors bleiben jedoch oft beträchtlich kühler. Bei einem im Institut eingesetzten älteren GC-Modell wurden die Peakformen von Alkanen ab etwa C₄₀ beträchtlich asymmetrisch verformt.

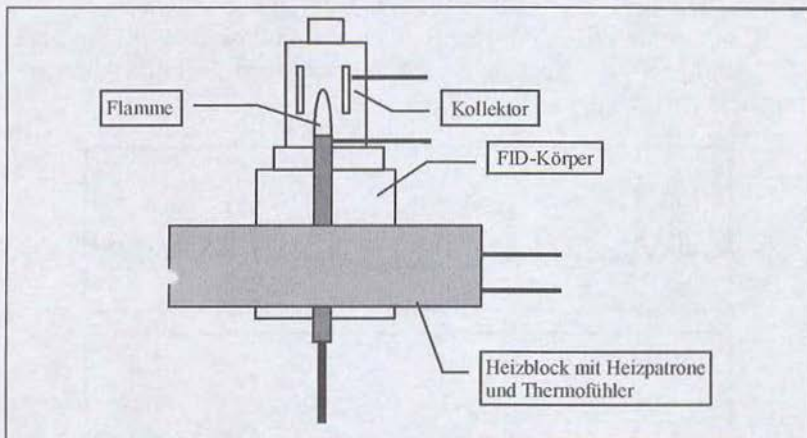


Abbildung 86: Beheizung eines FIDs.

Nach einer sorgfältigen Isolierung des Detektorkopfs mit Glaswolle und Aluminiumfolie verschwanden diese Peakdeformationen. Schon an der schematischen Darstellung des FIDs sieht man, daß der obere Teil des Detektors deutlich schlechter beheizt wird als die Basis. Dadurch

resultiert ein Temperaturgradient von unten nach oben im Detektor. Die Temperatur muß aber mindestens bis zur Brennerdüse konstant bleiben, sonst werden hochsiedende Analyten in dem letzten, im FID platzierten Trennsäulenstück stärker retardiert als im Ofen: Der Peak zeigt starkes Tailing und kann sogar zum Doppelpeak deformiert werden. Siehe auch „Isoliermaterial für Gaschromatographen“ und „Isolierhauben für Injektoren und Detektoren“.

Isolierhauben für Injektoren und Detektoren

Die Isolierhauben der Gerätehersteller sind so geformt, daß sie nur firmenspezifisch einzusetzen sind. Das ist zwar nicht weiter schlimm, solange sie immer am Gerät bleiben. Oft aber sind Detektoren und Injektoren für Hochtemperaturanwendungen nicht gut genug isoliert, oder man will einfach einheitliche Gehäuse im gesamten Labor. Eine einfache technische Lösung für universelle Isolierhauben wird am Institut schon lange eingesetzt. Von einer Profilschiene aus dem Elektronikgehäusebau werden 4 Abschnitte entsprechend der geplanten Höhe der Haube abgeschnitten. Blechabschnitte bilden die Wände des Gehäuses. Löcher für Heiz- und Meßkabel können an beliebiger Stelle ausgeschnitten werden.

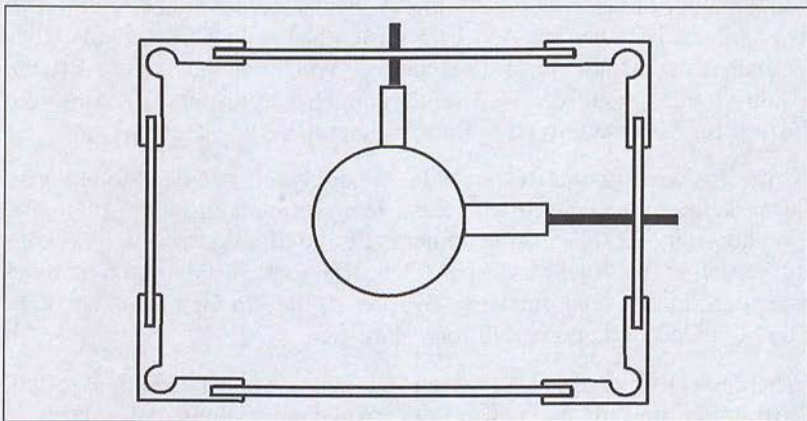


Abbildung 87: Selbstgebaute Isolierhaube.

Die Zwischenräume zwischen Gehäuse und Detektor/Injektor werden mit geeignetem Isoliermaterial (Siehe auch „Isoliermaterial für Gaschromatographen“ und „Kalter FID“) ausgefüllt. Dämmatten können mit wärmebeständigen Klebern direkt an der Innenwand der Isolierhaube

be angebracht werden. Eine Deckelplatte mit einem Loch für den Abzug der heißen Gase wird abschließend mit dem Gehäuse verschraubt.

Wählt man das Gehäuse groß genug – $10 \cdot 8 \cdot 5$ cm –, so ist es fast universell einsetzbar. Kleinere, mehr dem zu isolierenden Teil angepaßte Hauben geben etwas bessere Isolierwerte. Solche Gehäuse können natürlich auch für andere beheizte Teile, wie zum Beispiel Ventile, eingesetzt werden.

Diskriminierung auch im FID

Bei dem Begriff Diskriminierung fällt wohl jedem GC-Nutzer zuerst die fehlerhafte Verdampfung und Probenüberführung im Injektor ein. Das trifft aber nicht immer zu, auch eine unvollständige Verbrennung im FID ruft denselben Effekt hervor. Das ist leicht zu verstehen, wenn man bedenkt, daß das Endprodukt der Verbrennung eines Paraffins im FID CO_2 ist. Daß ein CH_4 -Molekül leichter umgesetzt wird als ein $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ -Molekül ist naheliegend, wenn man die kurze Aufenthaltszeit in der Flamme bedenkt. Unterschiedliche Ausbeuten an Ladungsträgern in der Flamme täuschen so eine Diskriminierung im Injektor vor.

Es kann noch ein weiteres Problem auftreten. Bei wasserhaltigen Proben kann der breite Wasserpeak mit Probebestandteilen koeluiieren. Der Wasserpeak ist zwar für den FID unsichtbar – aber er verändert das Verhalten der Moleküle in der Flamme. Wer mehr über diese Effekte erfahren will, sei auf die Veröffentlichungen von Professor Kaiser vom Institut für Chromatographie, Bad Dürkheim, verwiesen.

Es ist also wichtig, die Response in Abhängigkeit von der Molekülgröße zu kennen. Den Splitfehler kann man vermeiden, indem man sich eine konstante Testgasmischung herstellt und diese gasförmig und kontinuierlich in den Injektor dosiert. Den Effekt von Wasser kann man beobachten, indem man pulsweise Wasser zu diesem Gemisch zudosiert. Die Veränderung kann verblüffend stark sein.

Erhebliche Effekte entstehen auch durch die Art der Brenngaszufuhr. Diffundiert die Luft von außen in die Wasserstofflamme ein, oder wird dem Wasserstoff Stickstoff als Make-up-Gas zugemischt, oder wird gar ein Teil der Brennluft zum Wasserstoff zugemischt? All das hat Einfluß auf die Response des FIDs: Diese Effekte sind nur wenigen Spezialisten genau bekannt, viele Hersteller empfehlen daher eine feste Einstellung der Brenngase. So arbeitet der Detektor immer ordentlich, wenn auch fast nie optimal.

Gut bekannt ist mittlerweile der Einfluß der Geometrie des Detektors, also Form und Anordnung von Brennerdüse und Elektroden. Genaueres können Sie dem Buch „Detektoren in der Gaschromatographie“, Jentsch und Otte, 1970, entnehmen. Dabei stehen sich zwei Grenzfälle gegenüber: Ein steiler Anstieg der Empfindlichkeit in einem engen Bereich der Gasmischung und ein sehr flacher Anstieg, also eine weitgehende Toleranz gegenüber einer Änderung der Brenngasströme.

Selbstgebaute FID-Düse

Bei der Analyse von Wachsen am Institut zeigte sich eine sehr beschränkte Lebensdauer der kommerziellen FID-Düsen: Der Kunststoff, in den die FID-Düse zur Isolierung eingesetzt wurde, verklebte mit der FID-Basis und zerbrach dann sehr leicht. Weiter zeigten diese Düsen in der Analyse von Aminen ein deutliches Tailing der Peaks. Aus diesem Grund wurden am Institut Hochtemperaturdüsen entwickelt, die zudem keinen Kontakt der Probe zu heißem Metall aufwiesen. Inzwischen sind ähnliche Düsen von einigen GC-Herstellern entwickelt worden. Viele Gaschromatographen müssen jedoch weiter ohne solche Düsen auskommen. Daher wird an dieser Stelle der Bau von Hochtemperaturdüsen an einem Beispiel erklärt. Wir haben dazu das Gewinde des Düsentails übernommen und nachgebaut. Statt Kunststoff wurde jedoch Edelstahl verwendet. Die ursprünglich aus einem Metallrohr bestehende Düse wurde durch ein Rohr aus hochreinem Aluminiumoxid oder Quarzglas ersetzt. In das Gewindeteil wurden sie mit wasserglasverstärktem Keramikkleber eingeklebt oder mit einem Graphitring verpreßt.

Damit die Flamme stabil brennt, muß der Flammenfuß kalt bleiben. Dazu wurde eine metallische Kappe so auf das Rohr aufgesetzt, daß sie nicht mit der Probe in Berührung kommt. Diese Kappe wird als Gegenelektrode zum Kollektor an die Hochspannung des Verstärkers angeschlossen.

Beim Einsatz der Quarzdüse ohne Metallkappe zeigte sich nach einigen Wochen eine weiße, schaumartige Veränderung an der Düsen Spitze. Nachfragen bei der chromatographischen Abteilung von Siemens ergaben, daß dieses Phänomen bekannt war. Es handelt sich um Einlagerungen von Natrium in das Quarzglas. Nicht nur deswegen hat Siemens seine Quarzdüsen für den FID mit einer Metallkappe versehen.

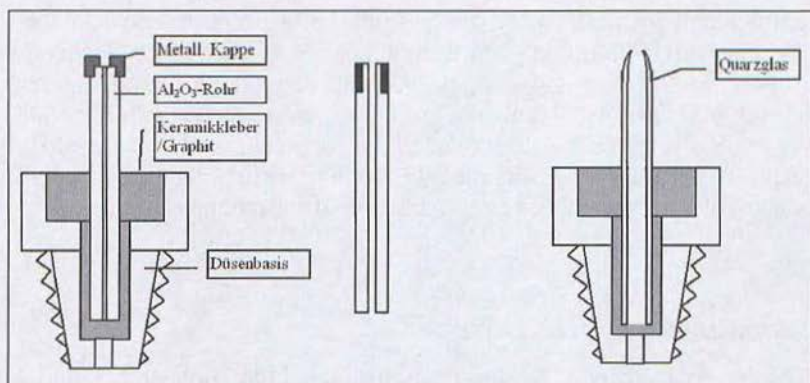


Abbildung 88: Rechts und links: Selbstgebaute Hochtemperaturdüsen für den FID aus Keramik und Quarzglas. Mitte: Verbesserte Bauform ohne Kontakt von Metall zur Flamme.

Trennsäule zu hoch im FID

Eine zu hoch im FID montierte Säule hat drastische Auswirkungen auf das Chromatogramm. Dazu gehören starke, unregelmäßige Schwankungen der Basislinie und das häufige Verlöschen der Flamme.

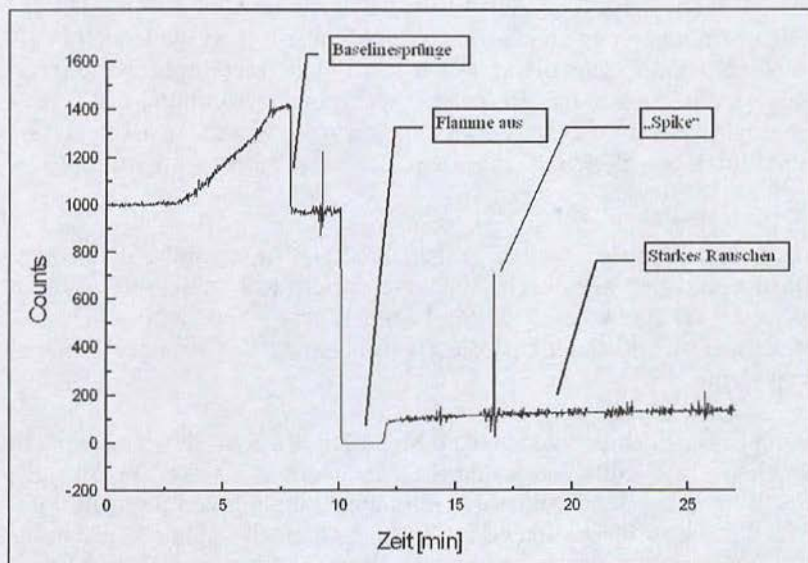


Abbildung 89: Auswirkungen einer zu weit in den FID geschobenen Säule.

Diese Störungen werden einerseits verursacht von der behinderten Strömung in der Düse des FID, andererseits dadurch, daß die Säule von der Flamme erhitzt wird. Nachdem die Säule etwa einen Millimeter zurückgezogen wurde, ergab sich wieder eine stabile Basislinie.

Wenn der FID duscht

Daß der FID thermisch gut isoliert sein soll, ergibt sich aus der Forderung, daß Probebestandteile nicht kondensieren dürfen. Daß Gerätedesigner den FID nicht besonders hübsch finden und deshalb gerne hinter Abdeckungen verstecken, kann noch akzeptiert werden. Wenn aber diese Abdeckung so gestaltet wird, daß diese als Kondensator für den Wasserdampf aus dem FID dient, dann geht der FID ständig duschen. Das bekommt ihm nicht besonders, an dem betroffenen FID ging häufig die Flamme aus und am Metall des Detektorkopfes zeigten sich deutliche Korrosionsspuren. Ein Loch in der Abdeckung von 20 mm Durchmesser genügte als Abzug für das aus der Verbrennung entstehende Wasser – gut wenn man eine Bohrmaschine hat.

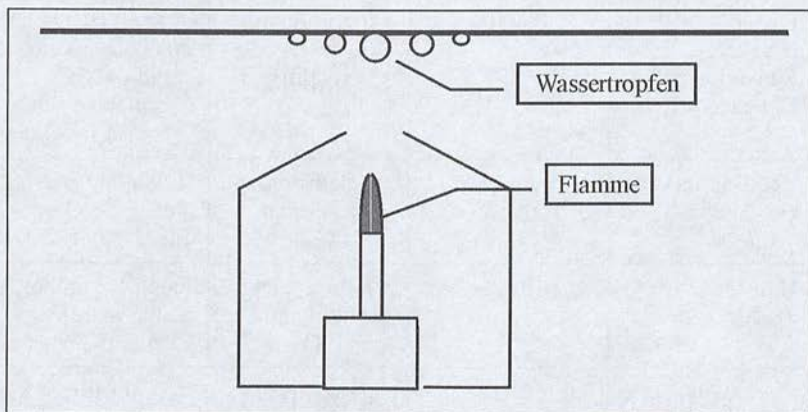


Abbildung 90: FID bei der täglichen Dusche.

Nachrüstbare GC-Detektoren – eine unvollständige Auswahl

Tabelle 4: Detektoren zum Nachrüsten.

Name/Anbieter	Kurzbezeichnung	Eigenschaften	Einsatzbereich
Photoionisationsdetektor/ HNU	PID	zerstörungsfrei, eingeschränkt selektiv	Spurenanalyse statt FID
Far UV Absorbance Detector/HNU	FUV	zerstörungsfrei, universell	Gasanalytik, ersetzt WLD
Microvolume Thermal Conductivity Detector/VICI	μ -WLD	zerstörungsfrei, universell	ersetzt Standard-WLD
Pulsed Discharge Ionisation Detector/VICI	PDHID	zerstörungsfrei, universell oder selektiv	kann ECD ersetzen (nicht- radioaktiv), Gasanalyse statt WLD
Reduktions- Gasdetektor/ Wolters	RGD	selektiv für oxidierbare Gase	hochempfind- licher Detektor für H ₂ oder CO
Hall-Detektor/ Tracor	ELCD	zerstört, selektiv für halogenierte KW	unempfindlicher, aber stabiler als ECD
Photoakustischer Detektor/Bruel & Kjaer	PAD	zerstörungsfrei, universell	nur für konzentrierte Gasmischungen geeignet
Gas Density Detector/ Gow Mac	GADE	zerstörungsfrei, selektiv für korrosive und reaktive Subst.	einziges Detektionsprinzip nach phys. Eigen- schaften

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 4: Detektoren zum Nachrüsten (Fortsetzung).

Name/Anbieter	Kurzbezeichnung	Eigenschaften	Einsatzbereich
Discharge Ionisation Detector/ Gow Mac	DID	nicht radioaktiv, universell	Gasanalytik, hoher linearer Bereich
Thermionischer Detektor/ Gow Mac	TID	zerstört	forensische und toxikologische Analysen

WLD für Kapillargaschromatographie

Die meisten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren sind vor allem für die Verwendung mit gepackten Trennsäulen konstruiert. Sie besitzen daher ein ziemlich großes inneres Volumen der Meßzelle. Da der WLD jedoch ein konzentrationsabhängiger Detektor ist, sind diese Detektoren durch die Verdünnung der Trägergase mit Make-up-Gas für Kapillartrennsäulen nur eingeschränkt verwendbar. Die Konstruktion von kapillartauglichen WLDs stößt auf mechanische Probleme, da die Bauteile – Zellen, Filamente – extrem klein sein müssen.

Es gibt heute jedoch einige für Kapillartrennsäulen geeignete WLDs auf dem Markt.

Eine Lösung des Problems bestand in der Konstruktion eines Einkanal-WLD (Hewlett-Packard). Hier wird ständig zwischen Säuleneluat und Referenzgas hin- und hergeschaltet.

Das Chromatogramm wird dann aus der Differenz der zeitlich versetzten Messung von Säuleneluat und Referenzgas rekonstruiert. Die maximal mögliche Zeitauflösung ist durch dieses Prinzip begrenzt. Auch dieser Detektor kommt nicht ganz ohne Verdünnung des Eluats aus, da das Schaltgas noch für eine – wenn auch kleine – Verdünnung sorgt. Die Nachweisgrenzen werden jedoch erheblich verbessert.

Echte Zweikanal-WLDs für Kapillartrennsäulen sind den Autoren zwei bekannt. Chrompack bietet einen WLD mit extrem kleinem Innenvolumen – 60 nl – an. Dieser ist auf einem Glaschip eingätzt. Leider ist er nur bis 120 °C einsetzbar, was jedoch für die meisten Zwecke, vor allem in der Permanentgasanalytik, vollkommen ausreicht. Er kann nur zusammen mit Chrompack-Gaschromatographen eingesetzt werden.

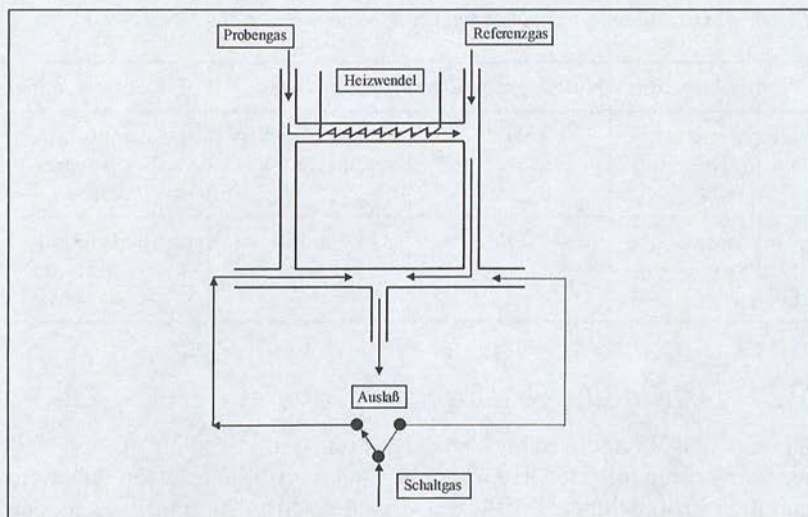


Abbildung 91: Prinzip eines Einkanal-WLD.

Einen WLD, der auf Gaschromatographen beliebigen Fabrikats montiert werden kann, bietet VICI an. Mit einem Meßzellenvolumen von 160 nl ist er immer noch für Kapillaren geeignet. Was so ein Mikro-WLD leisten kann, wird auf der folgenden Abbildung deutlich. Der WLD wurde im Institut mit einer neuen, präzisionsdruckgeregelten Gasversorgung ausgestattet und optimiert.

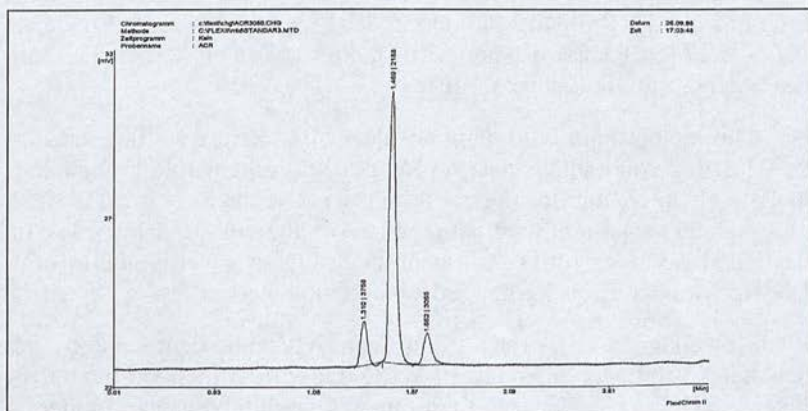


Abbildung 92: Chromatogramm von O_2 , H_2O und Acrolein. GC: Dani 86.10, $140^\circ C$ isotherm. VICI μ -WLD, Gehäuse $210^\circ C$, Filamente $300^\circ C$. Trägergas He 0,8 bar. Trennsäule 25 m · 0,32 mm I.D. · 0,47 μm FFAP.

Die regelmäßige Basislinienschwankung wird durch die Beheizung des Detektors verursacht. Daß die extrem präzise Heizungsregelung vom Detektor aufgelöst werden kann, ist ein deutlicher Beweis seiner Leistungsfähigkeit.

Ein Meßwert für zwei Konzentrationen

Für das Ansprechverhalten des WLDs ist die Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von Trägergas und Probenkomponente ausschlaggebend. Aus der folgenden Tabelle ist zu entnehmen, daß Helium und besonders Wasserstoff als Trägergas die höchste Empfindlichkeit im WLD liefern.

Tabelle 5: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase. Mit freundlicher Genehmigung von K. Beringer, DANI Deutschland, Mainz-Kastel.

Gas	WLF	TC (He)	TC (N ₂)	TC (Ar)
Wasserstoff	471,1	95,0	405,4	425,6
Helium	376,1	–	310,4	330,6
Methan	89,3	–286,8	23,6	43,8
Sauerstoff	68,2	–307,9	2,5	22,7
Stickstoff	65,7	–310,4	–	20,2
Kohlenmonoxid	63,9	–312,2	–1,8	18,4
Ethan	58,3	–317,8	–7,4	12,8
Ethen	55,0	–321,1	–10,7	9,5
Propan	48,4	–327,7	–17,3	2,9
Argon	45,5	–330,6	–20,2	–
Kohlendioxid	43,8	–332,3	–21,9	–1,7
n-Butan	43,4	–332,7	–22,3	–2,1

Wenn möglich, sollte daher Wasserstoff als Trägergas eingesetzt werden. Wird aus Sicherheitsgründen Helium verwendet, ist eine Besonderheit zu beachten. Wird Wasserstoff in Helium analysiert, so zeigt sich im Verhalten des Signals eine Anomalie. Bei geringen Wasser-

stoffkonzentrationen ergeben sich erstaunlicherweise Signale mit gleichem Vorzeichen wie bei Komponenten mit einer geringeren Wärmeleitfähigkeit als Helium. Bei steigender Konzentration nimmt die Signalgröße erst zu und zeigt dann eine Signalinversion. Der Grund liegt in der Form der Funktion der Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff/Heliumgemischen. Eine Mischung von 6 % Wasserstoff in Helium zeigt ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit, anschließend nimmt die Wärmeleitfähigkeit wieder zu. Bei 12 % hat die Mischung dieselbe Wärmeleitfähigkeit wie reines Helium. Dabei kommt es ab 6 % zur Signalinversion. Da die Flanken des Peaks geringer konzentriert sind, ist das Signal noch positiv, anschließend folgt die Inversion. Daraus resultieren gespaltene Peaks.

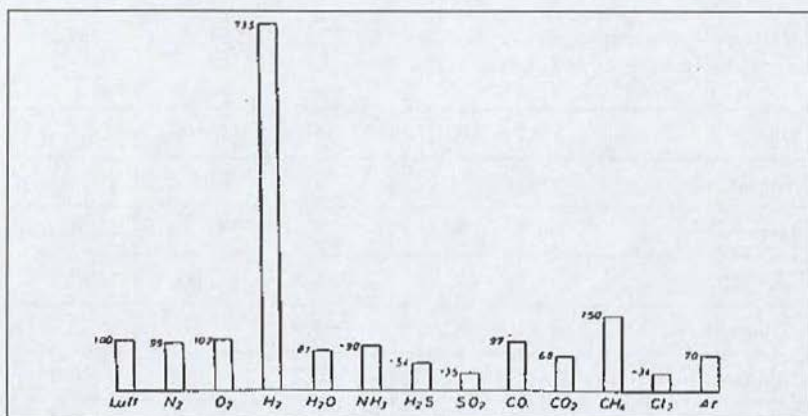


Abbildung 93: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase bezogen auf Luft bei 100 °C (Luft = 100). Mit freundlicher Genehmigung von K. Beringer, DANI Deutschland, Mainz-Kastel.

In der Praxis heißt das, daß man die Probemenge soweit reduzieren muß, bis die Wasserstoffkonzentration im Helium unter 6 % bleibt. Eine Alternative ist die Verwendung eines Helium/Wasserstoffgemischs als Trägergas. Ab einem Verhältnis von 9:1 ist die Wärmeleitfähigkeit wieder eine lineare Funktion des Wasserstoffgehalts. Für andere Komponenten zeigt diese Mischung fast dieselbe Empfindlichkeit wie reines Helium. Diese Informationen wurden dem Buch „Grundlagen der Gaschromatographie – Mikroventile und Säulenschalttechniken“ von DANI Deutschland entnommen. Dieses Buch beschäftigt sich zwar vorwiegend mit Säulenschalttechniken, enthält jedoch auch zahlreiche andere praktische Informationen. Es kann kostenlos, solange der Vorrat reicht, bei DANI Deutschland, bezogen werden.

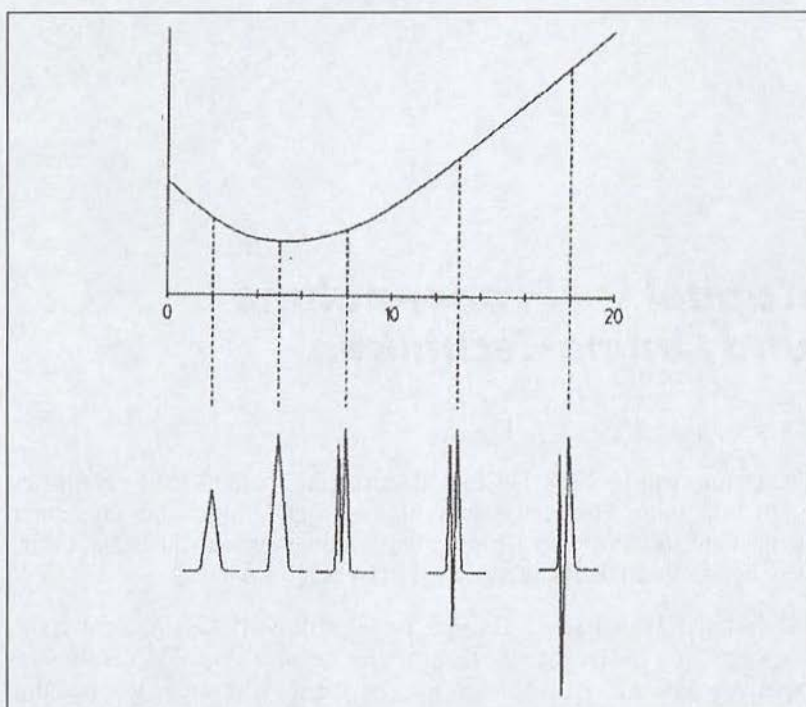


Abbildung 94: Signalinversion bei Wasserstoff/Heliumgemischen. Mit freundlicher Genehmigung von K. Beringer, DANI Deutschland.

Kapitel 9 – Probennahme und Online-Techniken

Dosiertechnik nach Deans

Dr. Deans wurde 1968 bekannt durch seine Technik der ventillosen Säulenschaltung. Hier gab es zwar immer noch Ventile, aber die kamen nicht mehr mit Probe in Kontakt und mußten auch nicht beheizt werden, denn sie schalteten nur noch Trägergas.

1984 stellte Deans seine Technik der ventillosen Probenaufgabe vor, die kurze Zeit später hier im Institut getestet und aufgrund der überaus positiven Erfahrungen weiterentwickelt wurde und sogar in bis dahin völlig anderen Einsatzzwecken (definierte Gaspulse in Kreislaufreaktoren zur Ermittlung des Kreislaufverhältnisses) genutzt werden konnte.

Bis heute sind über 10 GCs unterschiedlicher Fabrikate und Baujahre mit dieser Dosiertechnik im Einsatz. Die Zahl der Analysen – im Rahmen von Diplom- und Doktorarbeiten – kann nur noch geschätzt werden und dürfte weit über eine Million betragen. Beispielsweise erfolgt bei einem vollautomatisierten Analysenlauf alle 5 Minuten eine Probennahme, und das über Monate hinweg bei 24 Stunden täglicher Frequenz.

Die (fast) problemlose Dosiertechnik basiert auf wenigen – aber sehr wichtigen – Aspekten:

- Keine bewegten Teile im Probenstrom.
- Dichtungen aus Graphit und Metall.
- Keine Elastomere im Probenweg.
- Temperaturen bis 400 °C sind problemlos möglich.
- Nahezu keine feinmechanische Präzision erforderlich.

Dosiertvolumen durch zeitabhängige Druckdifferenz.
Keine Dosierschleife mit festem Volumen notwendig.
Leichte Automatisierbarkeit (nur Zeit und Temperatur).

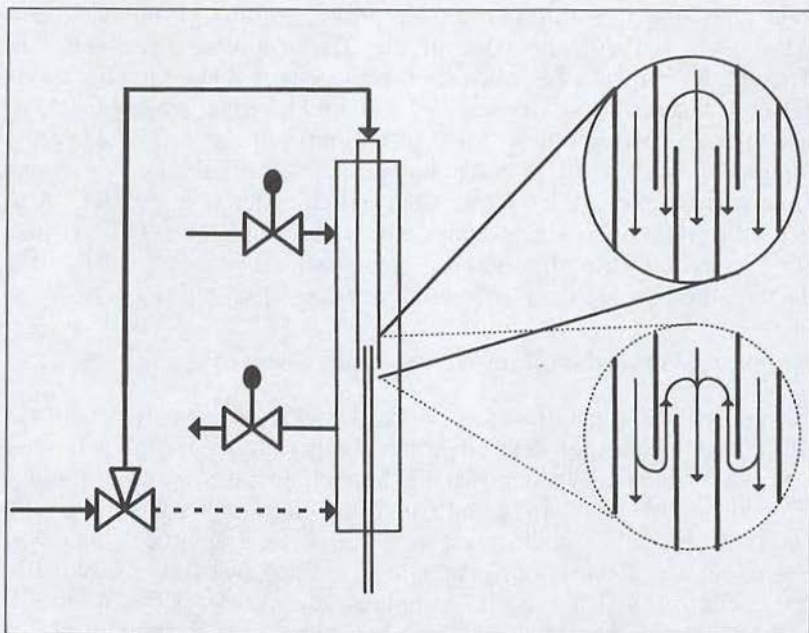


Abbildung 95: Prinzipielle Funktion der Deans-Dosiertechnik. Stand-by: Trägergas mit Überdruck (relativ zum Probedruck) läßt an der Transfer-Kapillare keine Probe eintreten. Probenaufnahme: Zeitgesteuerte Druckdifferenz läßt jetzt die relativ unter höherem Druck stehende Probe in die Transferkapillare eintreten.

Die Arbeitsweise:

Solange Trägergas mit einem Druck von z. B. ca. 0,8 bar durch das obere Rohr auf die ringspaltbildende Transferkapillare trifft, kann keine Probe aus dem Mantelraum in die Kapillare eintreten. Druck und Durchfluß der Probe durch den Mantelraum werden über die beiden graphitgedichteten Nadelventile oder Restriktionen eingestellt. Standardwerte sind 0,5 bar bei 10 ml Fluß für das Probengas.

Ein 3-Wege-Magnetventil (Messing) schaltet zeitgesteuert sehr präzise für eine Zeit zwischen 0,1...3 Sekunden das Trägergas ebenfalls auf den Mantelraum. Da jetzt kein Trägergas mehr über das obere Rohr

nachgeliefert wird, drückt das umgeschaltete Trägergas etwas Probe in den Ringspalt und in die Transferkapillare. Nach der eingestellten Zeit schaltet das Magnetventil zurück – das dosierte Volumen ergab sich hier alleine durch die Zeit und der aktuellen Strömungsgeschwindigkeit. Das Trägergas transportiert die pfropfenförmige Probe über den Glasliner im Standardinjektor in die Trennkapillare oder gepackte Trennsäule. Um kein Totvolumen zu erzeugen, muß lediglich beim Geräteumbau darauf geachtet werden, daß die bisherige Trägergasleitung am Injektor über eine Restriktion (5 ml/min) mit der Trägergasversorgung verbunden wird. Für die universelle Adaptierbarkeit wird der Deans-Aufsatz metallisch mit dem GC-Injektor verschraubt. Alle Steuerungsfunktionen laufen über eine Timer-Schaltung. Mit 2 Timer für Probevolumen und Abstand bis zur nächsten Analyse oder mit 4 Timer – die Beschreibung erfolgt im nächsten Abschnitt.

Kopplung Vorverdampfungskammer mit Deans-Aufsatz

Ein heißer Probengasstrom von einem Druckreaktor kann ebenso wie die Probenleitung aus der Vorverdampfungskammer mit dem Deans-Aufsatz verbunden werden. Da im Mantelraum des Aufsatzes – der Probengaskammer – Druck und Durchfluß eingestellt werden müssen, setzt man für die Einstellung dieser 2 Parameter graphitgedichtete Nadelventile oder Restriktionen ein. Diese sind bis etwa 400 °C beständig. Sie beeinflussen sich je nach Einstellung gegenseitig, mit dem Vorteil, daß Druck und Durchfluß innerhalb von Minuten eingestellt sind. Das geht auch bei dem betriebsbereiten, heißen Dosiersystem. Kommt nun die Probe in die Vorverdampfungskammer, legt der 1. Timer die Verdampfungszeit fest, der 2. Timer definiert die Verzögerung bis das Maximum der „Probenwelle“ durch den Deans-Aufsatz strömt, der 3. Timer legt das dosierte Volumen fest und der 4. Timer löst die nächste Analyse aus.

Eine sehr leicht zu realisierende Automatisierung, da präzise Timermodule ($0,1 \text{ s} \pm 0,01$) preiswert zu kaufen sind (Omrom-Timer H3CA von Fa. Büchner, 63668 Altenstadt, Tel. 06047/96280, Fax 962814).

Bezugsquelle: Vorverdampfungskammer unter dem Namen Pre-VAP bei DANI (Deutschland).

Deans-Aufsatz unter dem Namen DANI-VAP bei DANI (Deutschland). Für komplette Betriebsanalytik wird das Deans-System in einer spezifizierten Form unter dem Namen LIVE-Dosierung von Siemens angeboten.

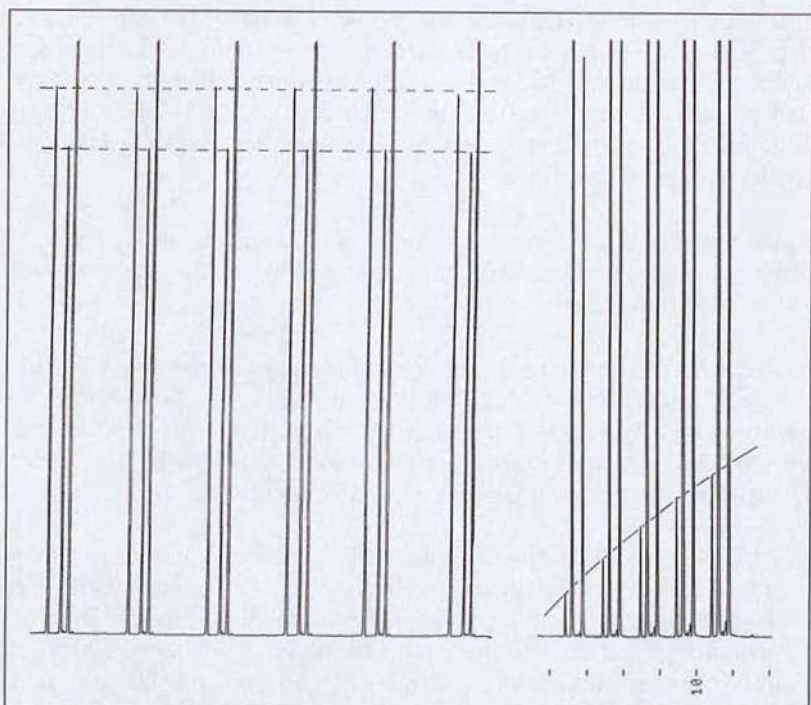


Abbildung 96: Reproduzierbarkeit der automatischen Probenaufgabe nach Deans.

a) Dosierzeit 3,2 s

b) Dosierzeit 0,2 / 0,4 / 0,8 / 1,6 s

GC-Varian 1400 mit umgebauter Gasversorgung (Analysen aus 1987!)

Erst verdampfen und homogenisieren

Auch wenn es zunächst nicht glaubhaft erscheint: Man kann mit der billigsten Kunststoffspritze eine flüssige Probe dosieren und trotzdem wird die Trennkraft der GC-Trennkapillare optimal genutzt. Oder: Obwohl die Probe vorwiegend aus Wasser besteht und hochsiedende Anteile enthält wird die Analyse hervorragend reproduzierbar.

Das Problem ist leicht zu beschreiben und fast gar nicht mit Standard-GC-Technik zu lösen. Denn es widersprechen sich hier zwei Forderungen: Eine Probe benötigt immer Zeit, um aus der Spritze in die Verdampferkammer überführt zu werden. Dort muß die Probe verdampfen und mit den Trägergas homogen vermischt werden. Dies kann nicht in Sekundenbruchteilen ablaufen, sondern es kann – je nach Probenbe-

standteile – mehrere Sekunden in Anspruch nehmen. Man denke nur an den Wassertropfen auf der heißen Herdplatte. Auch in der Verdampferkammer muß die Wärme vom Heizblock bis zur inneren Oberfläche transportiert werden. Und die ist durch die ersten Anteile der verdampfte Probe inzwischen abgekühlt, weitere Verdampfung kann zunächst nicht mehr stattfinden.

Andererseits soll eine Probe als scharfe Aufgabebande in die Trennkapillare überführt werden, denn nur schmale Peaks im Detektor ergeben gut auswertbare Signale.

Also der lange Zeitbedarf für die Verdampfung und die kurze Überführungszeit widersprechen sich und können nicht ohne Kompromiß zugunsten eines Anspruchs realisiert werden? Doch – es geht! Wenn man die einzelnen Arbeitsschritte hintereinander und einzeln durchführt. Denn dabei kann jede Funktion optimiert werden.

Die Idee der vorverdampften Probe ist zwar schon mindestens 2 Jahrzehnte alt, aber die serienmäßige Nutzung dieser Technik wurde hier im Institut ausgearbeitet und ist seit einigen Jahren im Einsatz. Die Vorverdampfungskammer und der automatische Probengeber stehen sogar vom GC entfernt und sind mit dem Dosiersystem nach Deans – u. a. auch hier im Institut weiterentwickelt – über eine beheizte Kapillarprobenleitung verbunden. Wie man die Heizung für Kapillarleitungen bauen kann und wie das Deans-Dosiersystem funktioniert, wird in den entsprechenden Kapiteln detailliert beschrieben.

Man kann sich die Vorverdampferkammer als Glaskugel vorstellen, mit einem Glasliner, einer Septumverschraubung und einem seitlichen Ausgang. Dieser ist mit der beheizten Kapillare verbunden. Dosiert man nun eine stark wasserhaltige Probe in die beheizte Kugel, so würden leichtsiedende Anteile sofort mit dem Trägergas ausgespült werden, bevor die komplette Probe verdampft ist. Daher ist es zwingend, den Trägergasfluß für die Zeit der Verdampfung extrem zu mindern und den Hauptstrom um die Kugel herumzuleiten. Erst nach der kompletten Verdampfung wird die Kugel vollständig ausgespült und die nun homogenisierte (aber etwas verdünnte) Probe in Form einer „Probenwelle“ gelangt in einer e-Funktion zum eigentlichen Dosiersystem. Dieses kann herkömmlich als 6-Wege-Ventil oder als neuere Technik als Deans-Dosiersystem aufgebaut sein. Aber auch Kombinationen von beiden Systemen sind vorteilhaft zu realisieren.

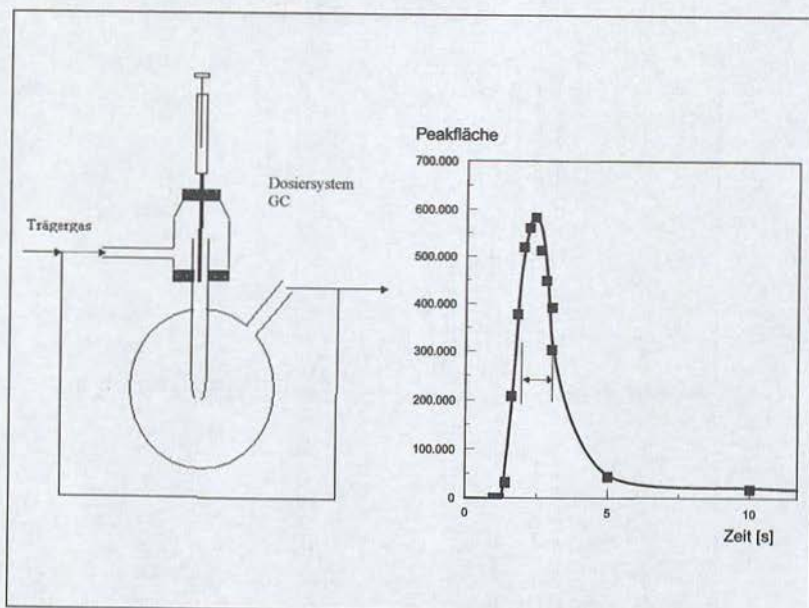


Abbildung 97: a) Schematische Vorverdampfungskammer für hochsiedende oder wasserhaltige Proben. Während der Verdampfung strömt kein Trärgas durch die Kammer.

b) Die homogenisierte Probe verläßt die kugelförmige Kammer in Form einer „Welle“, mathematisch als e-Funktion darstellbar.

Für den automatisierten Ablauf bedeutet das, daß ein Zeitgeber die Verdampfungszeit festlegt, an einem 2. Timer muß die Zeit für das separat ermittelte Maximum der Probenwelle eingestellt werden. Also die Zeit, die die Probe aus der Kammer bis zum Dosiersystem des GCs benötigt.

Arbeitsvorschlag dafür:

Entweder ein Testgas oder die Originalprobe wird dosiert, zuvor das Deans-Dosiersystem auf einen schnellen Dosiertakt eingestellt. Beispielsweise wird nach je 2 Sekunden dosiert. Die Folge ist eine Peaksequenz, mit steil ansteigender Peakhöhe. Die Peakhöhe erreicht ein Maximum und wird danach systematisch kleiner, wie es einer e-Funktion entspricht. Diese Zeit, vom Ausspülen bis zum Maximum der Probenwelle ist dann die einzustellende Verzögerungszeit.

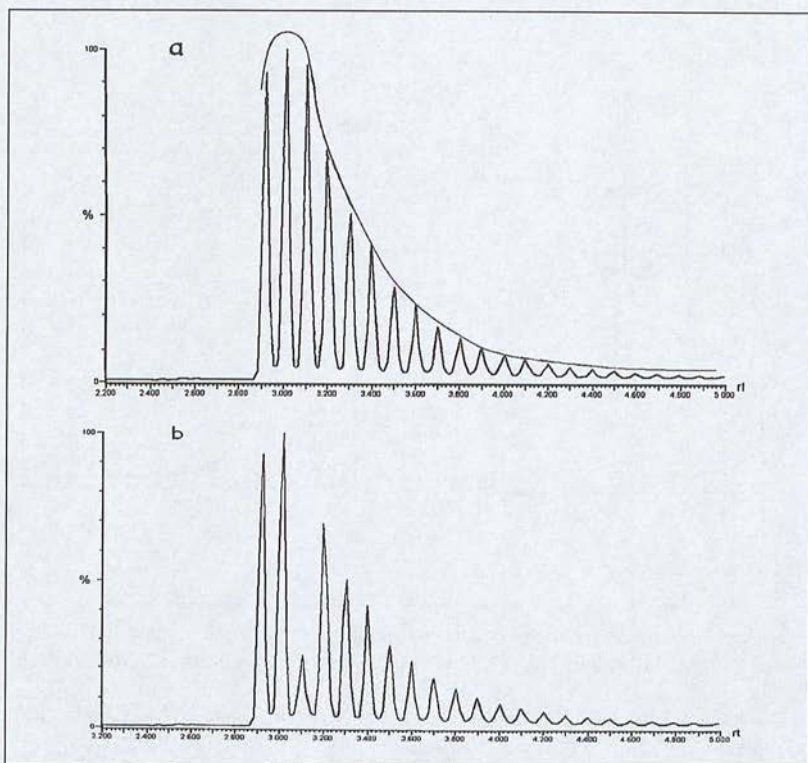


Abbildung 98: a) Schematische Darstellung einer getakteten Probenaufnahme zur Ermittlung der Verzögerungszeit.

b) Störung im System, erkennbar an den Sprüngen in der e-Funktion.

Hier zeigt sich ein weiterer enormer Vorteil der Testanalyse. Nur wenn die e-Funktion beim Ausspülen erfüllt ist, arbeiten alle Komponenten korrekt und es ist kein Leck vorhanden. Sprünge beim Ausspülvorgang zeigen immer eine Störung an!

Außerdem können hiermit – bei gleichem Dosiervolumen – zwei unterschiedlich konzentrierte Proben in die Trennkapillare überführt werden. Die erste Dosierung beim Wellenmaximum für die kleinen Peaks und die 2. Dosierung aus dem verdünnten Anteil der Probe für die großen Peaks. Damit sind die Probleme der verschiedenen linearen Bereiche bei den verschiedenen Detektoren auch gelöst. Denn nicht immer kann aus der gleichen Analyse ein großer Peak neben einem kleinen Peak ausgewertet werden.

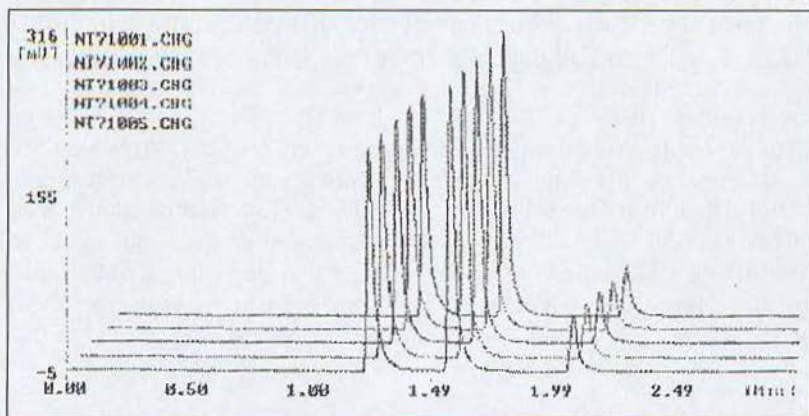


Abbildung 99: Reproduzierbarkeit einer Probe mit 95 Gew% Wasser, Rest Essigsäure, THF und Acetamid. Acetamid ist nicht quantitativ verdampft, da es sich zuvor zersetzt, trotzdem ist die gute Reproduzierbarkeit gegeben.

Probenahme aus Unterdruckbehältern

Mitunter ist es nötig, Proben aus einem Unterdruckgefäß zu ziehen. Keine ganz einfache Aufgabe, die Gefahr der Kontamination der Probe ist groß. Zudem verlangt der Gaschromatograph Überdruck am Einlaß.

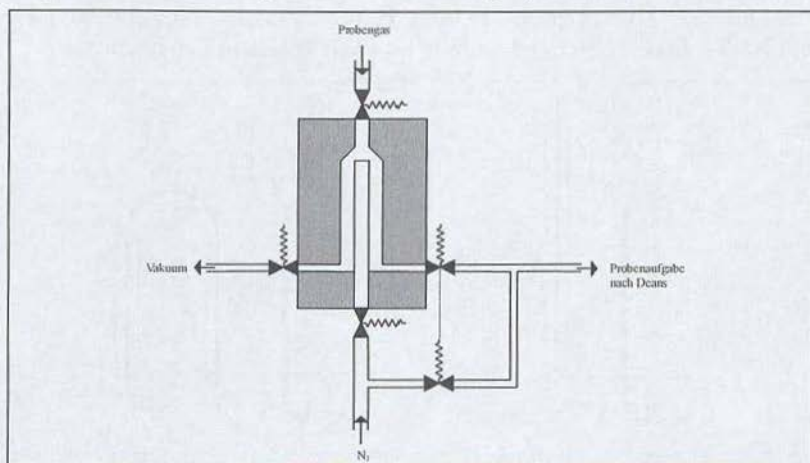


Abbildung 100: Probenahme aus dem Vakuum. Die Probe wird in die evakuierte Probenkammer eingelassen, mit Trägergas unter Druck gesetzt, und nach Equilibrierung zur Probenaufgabe ausgespült.

Die oben abgebildete Probenahmeapparatur ist mit dem Unterdruckbehälter, in unserem Fall einer Apparatur zur Untersuchung des Absorptionsverhaltens von Katalysatoren, verbunden. Zur Probenahme wird die Kammer zuerst evakuiert. Danach wird durch Öffnen des oberen Magnetventils Probengas in die Kammer eingelassen. Anschließend wird Trägergas bis zum gewünschten Druck zugegeben. Die Kammer bleibt dabei vom Gasstrom zum GC isoliert. Dem Kammerinhalt wird etwas Zeit zur vollständigen Durchmischung gelassen, dann wird das Ventil zum Gaschromatographen geöffnet und der Kammerinhalt ausgespült. Hier wurde mit einer Probenaufgabe nach Deans gearbeitet, es sollte aber auch mit einer Probeschleife funktionieren.

Probenahme mit Spritze

Allgemein gilt die Probenahme einer flüssigen Probe aus einem Reaktor oder Rührkolben als völlig unproblematisch. Sogar dann, wenn der Reaktor unter leichtem Überdruck – etwa 1 bar – steht.

Dies ist allerdings ein ausgeprägter Trugschluß, den man spätestens bei der Probenahme bemerkt – weil keine Probe mehr in der Spritze ist! Das üblicherweise in der flüssigen Probe gelöste Gas wird beim Entfernen der Kanüle aus dem Reaktor durch den niedrigeren Atmosphärendruck freigesetzt und treibt die Probe aus der Spritze. Selbst wenn kein Gas gelöst ist, bleibt noch das komprimierte Gas aus dem Totvolumen der Nadel. Das Problem ist einfach und fast kostenfrei zu lösen.

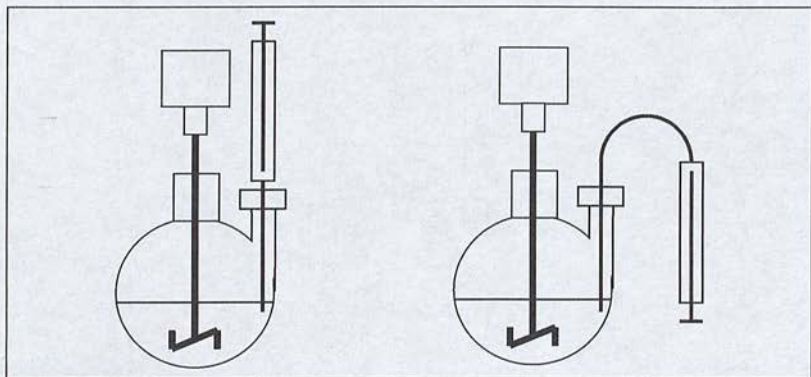


Abbildung 101: Probenahme mit einer Spritze aus einem Druckgefäß.

Durch die abgelenkte Kanüle kann das Gas frei austreten, die flüssige Probe bleibt in der Spritze.

Probenahme mit schnellem Gefäß

Mitunter ist es nötig, Proben aus einem Reaktor schneller zu nehmen, als sie der Gaschromatograph vermessen kann. Wenn die Probe noch dazu unter Druck steht, wird das Problem noch größer. Zum Zweck der Probenahme eines Flüssiggases unter Druck wurde im Institut ein Probenahmegefäß entwickelt, das Probenahmen in Abständen von etwa 20 Sekunden erlaubt.

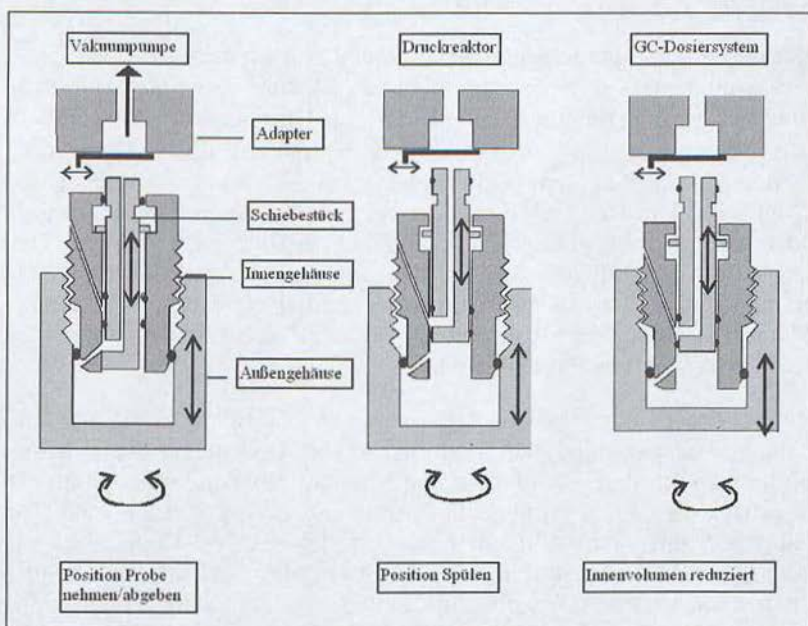


Abbildung 102: Vorrichtung zur schnellen Probenahme aus Druckgefäßen.

Das Gefäß besteht aus einem äußeren und einem inneren Gehäuse. Durch Verdrehen beider Teile gegeneinander läßt sich das Innenvolumen stufenlos bis nahezu Null verändern. Das Schiebestück funktioniert als Ventil. Zur Probenahme wird das evakuierte Gefäß an einen Adapter angeschlossen und mit einem Schieber gesichert. Nun wird das Innere des Schiebestücks durch die obere Bohrung im inneren Gehäuse mit Probe gespült. Nach dem Spülen wird das Gefäß in den Adapter gedrückt, das Schiebestück bewegt sich nach innen und die Probe tritt durch die untere Bohrung in das Probegefäß. Das Schiebestück wird wieder herausgezogen und das Gefäß entweder gelagert oder gleich analysiert.

Zur Analyse wird das Probegefäß über einen gleichartigen Adapter an ein 6-Wege-Ventil mit Probeschleife angeschlossen. Das Gefäß wird wieder gegen den Adapter gedrückt, das Schiebestück gibt die untere Bohrung frei und die Probe entweicht über die Probeschleife des 6-Wege-Ventils. Diese Probeschleife wird dann in den Gasweg des Gaschromatographen geschaltet.

Serielle Komponentenfallen

Zur gaschromatographischen Bestimmung flüchtiger organischer Spurenkomponenten in gasförmigen Proben ist eine vorherige Anreicherung der Spurenkomponenten erforderlich. Oftmals wird dazu die adsorptive Anreicherung angewandt, bei der ein definiertes Probevolumen durch ein mit einem geeigneten Adsorbens gefülltes Röhrchen gesaugt wird. Die Desorption der angereicherten Spuren kann thermisch oder durch Lösungsmittel erfolgen. Zur Erfassung einer größeren Palette von Verbindungen, die sich über einen größeren C-Zahl-Bereich erstrecken, werden oft mehrere Adsorbentien benutzt, die in einem Mehrschichtröhrchen („Kombirohr“) in der Reihenfolge zunehmender Adsorptionskraft angeordnet sind.

Bei der Probenahme von äußerst komplexen Gemischen (z. B. Verbrennungsemissionen oder auch Stadtluft) ist die Anwendung dieser Kombiöhrchen mit dem Nachteil verbunden, daß selbst an leistungsfähigen Kapillarsäulen keine vollständige Trennung erzielt werden kann, so daß weder eine sichere Identifizierung mittels GC/MS-Kopplung noch eine Quantifizierung möglich ist. Als Ausweg bietet sich eine Anordnung verschiedener Adsorbentien in unterschiedlichen Röhrchen an, die dann **separat** ausgeheizt werden. Bei diesem sehr arbeitsaufwendigen, von Prof. Dr. Engewald und Th. Knobloch, Universität Leipzig, entwickelten Verfahren ist die Anreicherung mit einer Vortrennung verknüpft und die Desorption kann unter jeweils günstigen Bedingungen für die Trennung (z. B. Art und Dimensionen der Kapillarsäule, Starttemperatur usw. erfolgen).

Literatur: Th. Knobloch, W. Engewald, J. High. Resol. Chromatogr. 18 (1995), 635, Rauchgasmessungen (Verbrennungsemissionen): 4 Röhrchen mit je einem Adsorbens; inzwischen auf 4 Adsorbentien in 3 Röhrchen bzw. 3 Adsorbentien in 2 Röhrchen weiter entwickelt.

Th. Knobloch, A. Asperger, W. Engewald; Fresenius J. Anal. Chem. 359 (1997), 189–197, Immissionsmessungen: 3 Adsorbentien in 2 verschiedenen Röhrchen.

Kapitel 10 – Datenaufnahme, Kabelwege und Störungen

Wieviel Bit braucht ein A/D-Wandler?

Es ist noch nicht lange her, daß Verkäufer mit 12 bit Auflösung und einem Bit für das Vorzeichen warben. Ist das genug? Diese Frage läßt sich detailliert beantworten.

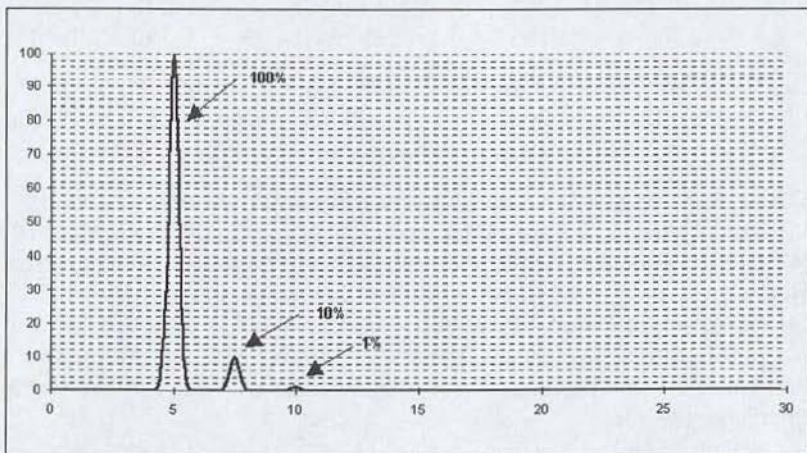


Abbildung 103: Funktionsweise eines A/D-Wandlers.

Ein A/D-Wandler zerlegt seinen Meßbereich in Scheiben. Die Anzahl dieser Scheiben hängt von der Auflösung des Wandlers in Bit ab.

Dabei bedeuten:

12 Bit	= 2^{12}	= 4.096 Scheiben
16 Bit	= 2^{16}	= 65.536 Scheiben
20 Bit	= 2^{20}	= 1.048.576 Scheiben

Angenommen der Meßbereich beträgt 0–1 Volt. Der größte Peak im Chromatogramm habe 100 % = 1000 mV Höhe, der kleinste 1 % = 10 mV Höhe.

Dabei ergeben sich die folgenden minimal erfaßbaren Signale (LSB, Least Significant Bit) zu:

12 Bit = 1.000/	4.096 =	0,24410 mV
16 Bit = 1.000/	65.536 =	0,01530 mV
20 Bit = 1.000/1.048.567 =		0,00095 mV

Der kleinstmögliche Fehler eines A/D-Wandlers entspricht dem LSB. Wenn man die Peaks mit 100 %, 10 % und 1 % des Meßbereichs betrachtet, ergeben sich folgende Wandlungsfehler:

Bei 12 Bit 100 % = 1.000 mV	$\pm 0,2441$ mV \Rightarrow	$\pm 0,02$ % Fehler
10 % = 100 mV	$\pm 0,2441$ mV \Rightarrow	$\pm 0,24$ % Fehler
1 % = 10 mV	$\pm 0,2441$ mV \Rightarrow	$\pm 2,44$ % Fehler

Bei 16 Bit 100 % = 1.000 mV	$\pm 0,0153$ mV \Rightarrow	$\pm 0,0015$ % Fehler
10 % = 100 mV	$\pm 0,0153$ mV \Rightarrow	$\pm 0,0150$ % Fehler
1 % = 10 mV	$\pm 0,0153$ mV \Rightarrow	$\pm 0,1500$ % Fehler

Bei 20 Bit 100 % = 1.000 mV	$\pm 0,00095$ mV \Rightarrow	$\pm 0,000095$ % Fehler
10 % = 100 mV	$\pm 0,00095$ mV \Rightarrow	$\pm 0,000955$ % Fehler
1 % = 10 mV	$\pm 0,00095$ mV \Rightarrow	$\pm 0,009500$ % Fehler

Daraus kann man sehen, daß 16 Bit das Minimum für eine Auswertung kleinerer Peaks (1 % vom Maximalausschlag) mit niedrigem Fehler ist. Wenn man jedoch bedenkt, daß ein FID einen linearen dynamischen Bereich von etwa 10^6 besitzt, wird klar, daß man selbst mit 16 Bit noch Dynamik vergibt. Eine höhere Auflösung ist solange sinnvoll, bis man bei größtem Meßbereich das Basislinienrauschen des Detektors erkennen kann. Danach produziert eine weitere Erhöhung der Auflösung nur überflüssige Daten.

Welche Abtastrate braucht ein A/D-Wandler?

Ein A/D-Wandler macht aus dem kontinuierlichen Signal eines Detektors eine diskontinuierliche Abfolge von Meßpunkten. Die Abtastrate wird gewöhnlich in Hertz angegeben, das heißt in Meßpunkten pro Sekunde. Um einen Peak aus diesen Meßpunkten mit guter Annäherung zu rekonstruieren, sind etwa 10 Meßpunkte für den halben Peak erforderlich. Bei der Integration des Peaks wird daraus ein Balkenprofil er-

stellt und die Flächen der einzelnen Balken werden zum Gesamtpeak aufsummiert.

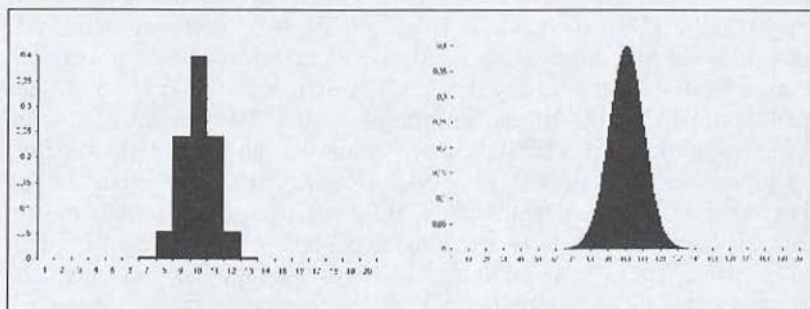


Abbildung 104: Rekonstruktion eines Peaks nach A/D-Wandlung. Links: Abtastrate 1 Hz. Rechts: Abtastrate 10 Hz.

Es ist unschwer zu erkennen, daß eine Integration des mit einem Hertz aufgenommenen Peaks ziemlich ungenau sein wird. 10 Hertz sind andererseits schon mehr als zur guten Rekonstruktion des Peaks nötig. Dadurch werden mehr Daten als benötigt aufgenommen. Die Datei wird dadurch größer als nötig. Da der Peak etwa 8 Sekunden breit ist, das heißt 4 Sekunden für einen halben Peak, gilt: $4/10 = 2,5$ Hertz Abtastrate genügen für eine gute Rekonstruktion des Peaks. Diese Berechnung ist auf der Basis des schmalsten Peaks im Chromatogramm durchzuführen.

Die Peakerkennung ist ebenfalls von der Abtastrate abhängig. Die Software erkennt einen Peak an der Höhendifferenz aufeinanderfolgender Punkte. Eine niedrigere Abtastrate ergibt größere Höhendifferenzen und erleichtert so die Erkennung breiter, niedriger Peaks. Die empfohlene Abtastrate ist ein Kompromiß zwischen präziser Peakfläche und guter Peakerkennung.

Die leidige Schnittstelle

Seit den Anfängen des PC-Zeitalters gehört das Kapitel Datenübertragung von Meßgerät zu PC und umgekehrt zu den problematischen Themen. Trotz der gepriesenen RS232-Schnittstelle gab es in der Praxis immer wieder Probleme. Denn die Schnittstelle ist nicht ausreichend definiert, einige Parameter bleiben unklar. Dazu gehören die Pinbelegung am 9-poligen Stecker, ob 1 oder 2 Stopbits gesetzt werden müssen und ob das Paritätsbit gesetzt ist. Es bleiben also zahlreiche Möglich-

keiten, Arbeitszeit nutzlos zu verschwenden. Vor etwa 10 Jahren gab es den Versuch, dieses Problem mit Hilfe der Terminalsoftware KERMIT zu lösen. Heute geht die Entwicklung wohl in die Richtung der USB-Schnittstelle (Universal Serial Bus), zumal sich Microsoft nun auch entschlossen hat, diese Schnittstelle zu unterstützen. Doch bevor sich dieses System durchgesetzt hat, muß man weiter mit der RS232 zu-rechtkommen. Dabei ist das Programm Collect/W hilfreich. Sie kann Daten sämtlicher RS232-Protokolle einlesen und in Windows-Pro-gramme wie Excel oder Access übernehmen. Auf diese Weise können Daten von Waagen, pH-Metern, Spektrometern oder allen anderen mit einer solchen Schnittstelle ausgerüsteten Meßgeräten in einen PC ein-gelesen werden. Wer noch keine Tabellenkalkulationssoftware besitzt, kann die in Collect/W integrierte Tabellenkalkulation verwenden.

Bezugsquelle: CroMaSoft

Das Buch zur Schnittstelle

Des Themas Schnittstelle hat sich auch die Firma Juchheim angenom-men. Nach dem Wissen der Autoren ist das Buch „Digitale Schnittstel-len und Bussysteme für die Kommunikation (Grundlagen für die Pra-xis)“ von Frank Blasinger das einzige Werk zu diesem Thema. Das Buch erschien im Mai 98, kostet 20,- DM und ist nur bei Juchheim er-hältlich.

Juchheim bietet auch weitere, für den Praktiker interessante, Bücher an. Nachfolgend eine Liste dieser Bücher.

Regelungstechnik, 10.95, DM 20,-

Elektrische Temperaturmessung, 5.92, DM 20,-

Explosionsschutz, 5.97, DM 15,-

Tyristor-Leistungssteller, 4.95, DM 15,-

Sie sind auch für den Neuling auf diesem Gebiet leicht verständlich, und daher sehr zu empfehlen.

Bezugsquelle: Juchheim

Selbstgestrickte Netzwerke

Gewöhnlich wird ein Gaschromatograph mit etwa 2 Meter abgeschirm-tem Signalkabel ausgeliefert. Dadurch muß der Integrator oder der PC zwangsläufig in der Nähe des Gaschromatographen stehen. Da in ei-

dem Labor meist mehrere Gaschromatographen mit den dazugehörigen Auswertesystemen stehen, sollten diese bei Bedarf untereinander anschließbar sein.

Dazu hat sich eine einfache Methode bewährt, die von dem Gedanken ausgeht: Wenn man eine Spannung an einen Kupferleiter anlegt, kann diese an jedem beliebigen Punkt abgegriffen werden. Das bedeutet, daß zum Beispiel das Signal von GC 1 über eine Buchse in die Leitung von Kanal 1 einspeisen und an einem beliebigen Punkt über eine gleichartige Buchse von einem PC oder einem Integrator wieder abgegriffen werden kann. Durch den Buchsentyp kann man eine Verwechslung der Signalpolarität wirksam verhindern. Man muß jedoch darauf achten, nicht 2 oder mehr GC an einen Signalstrang (Kanal) anzuschließen.

Hat man mehrere Gaschromatographen, so muß man so viele Kanäle vorsehen, wie Analysengeräte vorhanden sind. Die Buchsen sollten unbedingt mit der jeweiligen Kanalnummer versehen werden, um Verwechslungen auszuschließen. Um Kabelgewirr zu vermeiden, können die Buchsen in ein Gehäuse eingebaut oder in eine Platine eingelötet werden. Die Verbindung zwischen den Gehäusen erfolgt dann durch eine 25polige Sub-D-Steckverbindung. Dabei sollte jeder Signalstrang aus einem zweiadrigen, abgeschirmten, Kabel bestehen. Gesamtlängen bis zu 50 Meter pro Kanal werden am Institut seit Jahren störungsfrei genutzt.

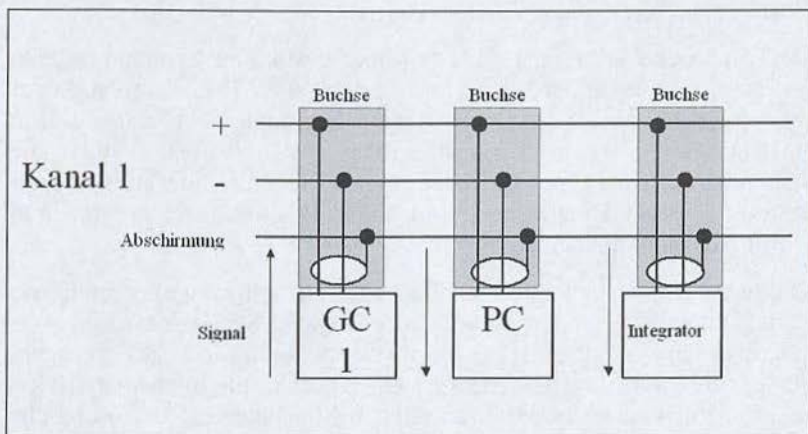


Abbildung 105: Anschluß eines universellen Signalkabels.

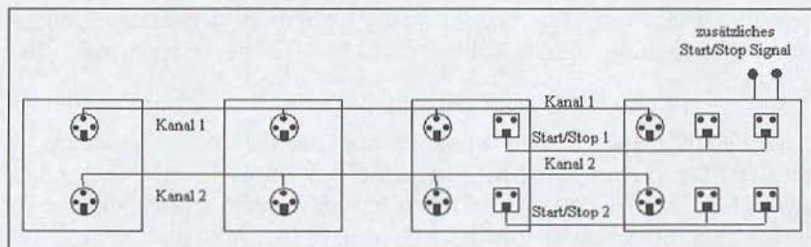


Abbildung 106: Verkabelung der Anschlußpunkte.

Die für die Automatisierung nötigen Start/Stop-Signale werden in der gleichen Weise, jedoch mit anderen Anschlußbuchsen verkabelt. Die Start/Stop-Kabel von Integrator, Autosampler, GC usw. sollten denselben Steckertyp besitzen.

Nicht jede Software erlaubt es, den einmal gestarteten Analysenlauf problemlos wieder abzubrechen. Bei dem oben dargestellten Aufbau kann dies über einen zusätzlichen Start/Stop-Taster realisiert werden.

Um die korrekte Verdrahtung zu überprüfen, genügt es, eine beliebige Kleinspannung, zum Beispiel 1 Volt, aus einem Netzgerät einzuspeisen. Alle angeschlossenen Buchsen müssen dieses Testsignal unverfälscht über ein Multimeter anzeigen.

Siehe auch „Peakgenerator für Leitungstest“.

Peakgenerator zum Leitungstest

Für Testzwecke sollte man im Labor über eine kleine Spannungsquelle verfügen. Dies kann ein Netzteil von einem alten Taschenrechner oder aber eine beliebige Batterie sein. Mit einem Adapterkabel können dann die Signalwege leicht überprüft werden. Vorsichtshalber sollte die Spannung auf etwa 1 Volt begrenzt bleiben. Bewährt hat sich in unserer Testbox eine 9-V-Blockbatterie mit einem Potentiometer für maximal 1 Volt Ausgangsspannung.

Mit dieser einfachen Testbox können nicht nur sehr schnell klemmende Printer oder Plotter oder sonstige mechanische Schäden erkannt werden, man kann damit auch per Hardware synthetische Peaks erzeugen. Für per Software erzeugte Peaks siehe „Peaks, nur mathematisch erzeugt“. Will man einen kontinuierlichen Signalanstieg für zusätzliche Testeffekte nutzen, kann man die obige Schaltung noch um ein RC-Glied erweitern.

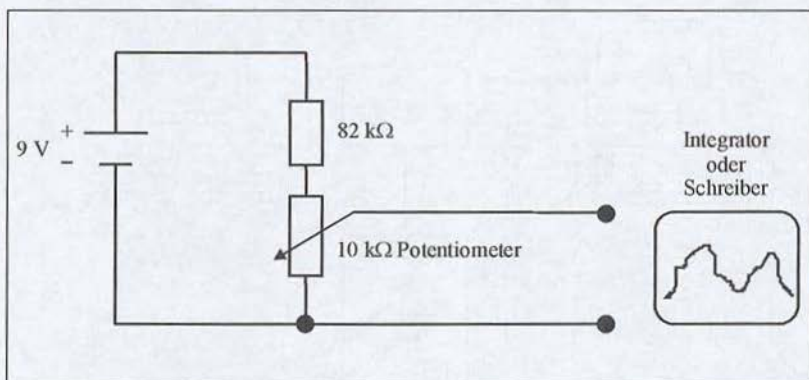


Abbildung 107: Einfache Testbox.

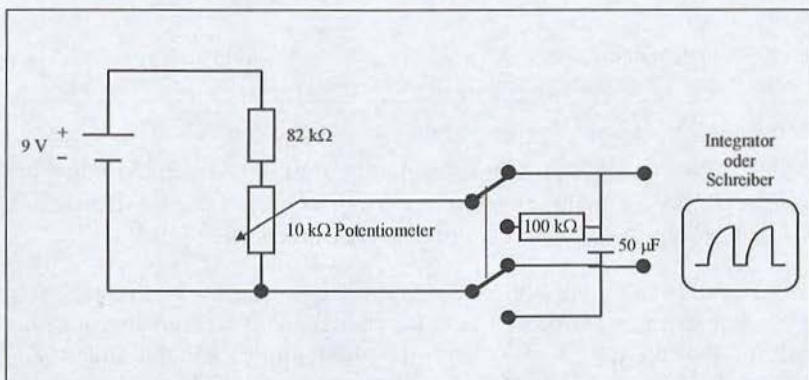


Abbildung 108: Erweiterte Testbox.

Monitore verschalten – I. Teil

Ein PC (oder Integrator) mit einem Mehrkanalmeßsystem ist kaum teurer als ein Einkanalssystem. Wenn aber die Gaschromatographen in verschiedenen Räumen stehen, muß einer der Mitarbeiter den Raum wechseln, um sein Chromatogramm betrachten zu können. Das muß aber nicht sein, da es Monitorumschalter gibt. Statt einer Tastatur und einem Monitor sind jeweils zwei Tastaturen und zwei Monitore mit dem PC verbunden. Zur Überbrückung der Distanz zwischen PC und Monitor ist jedoch ein sehr hochwertiges Videokabel nötig, eventuell sogar ein Verstärker im Umschalter. Nur dann sind Randverzerrungen im Monitor zu vermeiden.

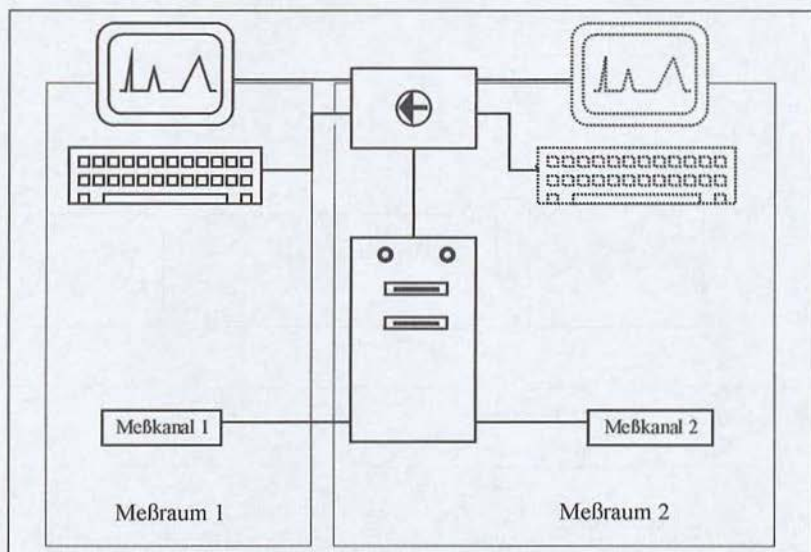


Abbildung 109: Monitor- und Tastaturumschaltung an einem PC.

Jeder Nutzer kann jetzt sein Chromatogramm auf seinem Monitor betrachten. Ein Tastendruck aktiviert Monitor und Tastatur. Daten und Befehle können jetzt zum PC übermittelt werden.

Jeder Nutzer in einem der Meßräume kann mit dieser Anordnung sein Chromatogramm betrachten und bearbeiten. Die Befehlsübermittlung erfolgt über die jeweilige Tastatur im Meßraum, sobald der andere Kanal in einer eingestellten Zeit – z. B. 30 Sekunden – keine Tastaturbefehle mehr erhalten hat.

Bezugsquelle: Fricke Computertechnik.

Monitore verschalten – II. Teil

Noch vor wenigen Jahren waren gute PCs so teuer, daß man sich nicht für jeden Gaschromatographen einen kaufen wollte. Heute sind PCs billig, der Laborplatz aber so knapp – und teuer –, daß man nicht neben jeden Gaschromatographen einen PC stellen will. Trotzdem möchte der Anwender seine Messungen auswerten, die Temperatur seiner Anlage überprüfen und auch ab und zu seine gerade laufenden Analysen ansehen. Natürlich im Verbund mit anderen Nutzern der Anlagen. Auch dafür gibt es spezielle Umschalter.

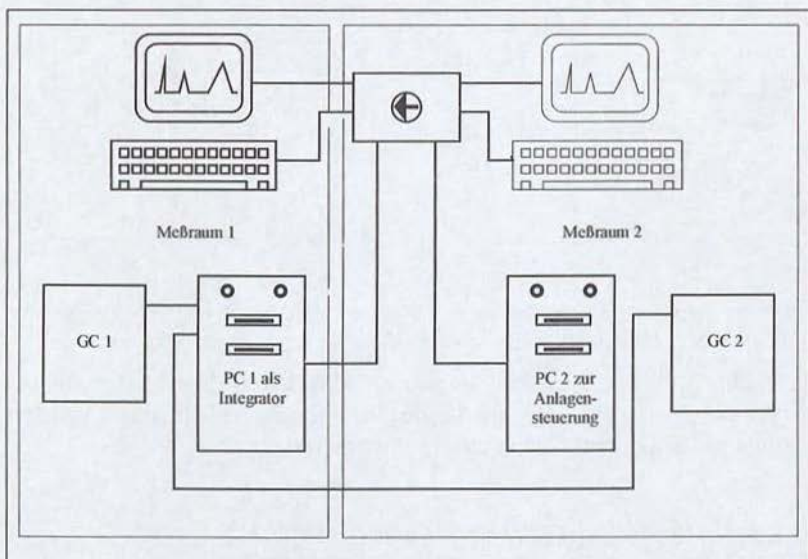


Abbildung 110: Umschalten zwischen PCs.

Hier werden Monitor 2 und Tastatur 2 von PC 2 auf PC 1 umgeschaltet, das heißt auf den PC, der als Integrator arbeitet.

Bezugsquelle: Fricke Computertechnik.

Regler mit störenden Kontakten

Durch die Vielzahl zu beheizender Anlageteile hat man zwangsläufig auch Temperaturregler in der Nähe des Gaschromatographen. Je nach geschalteter Leistung ist es nur eine Frage der Zeit, bis sich Spikes im Chromatogramm bemerkbar machen oder bis eine Heizung durch Verkleben der Kontakte rotglühend wird. Jeder Fahrer eines älteren Autos kennt diesen Effekt von den Zündkontakten.

Es gibt jedoch eine einfache technische Lösung, bei der die alten Regler weiterverwendet werden können. Die interne Ansteuerungsspannung für die Relais liegt gewöhnlich bei 5 Volt. Parallel zu dem alten Relais kann man ein Halbleiterrelais anschließen, das, je nach Bauart, mit einer beliebigen Spannung versorgt werden kann. Halbleiterrelais schalten bei einer Spannung zwischen 3 und 30 Volt, so daß sie mit vielen Reglern eingesetzt werden können.

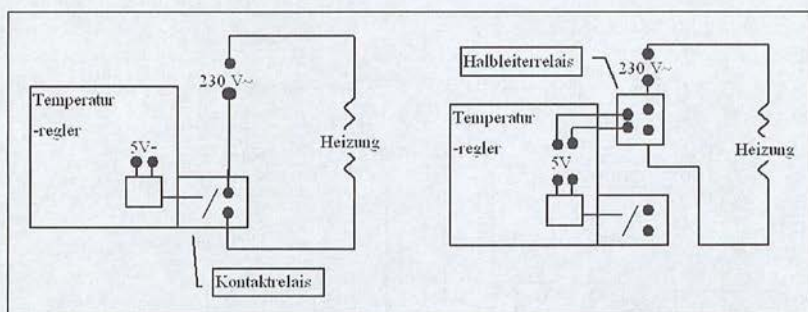


Abbildung 111: Umbau eines Temperaturreglers für kontaktloses Schalten.

Je nach Anforderungen können solche Halbleiterrelais Lasten bis zu 50 Ampere schalten. Da sie keine Schaltkontakte besitzen, werden auch keine Spikes im Chromatogramm erzeugt.

Basislinienstörungen aus dem Stromnetz

Störungen der Stromversorgung des Labors können Basislinienrauschen verursachen.

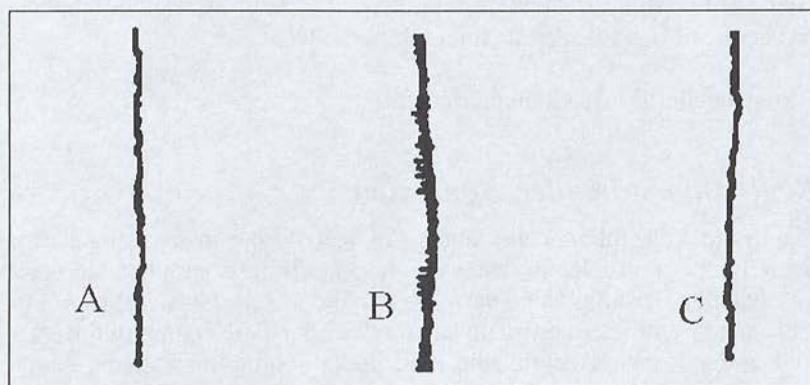


Abbildung 112: Basislinienstörungen aus dem Stromnetz. Gaschromatograph 1400, FID. A: Stromversorgung aus Phase L1. B: Stromversorgung aus Phase L2. C: Stromversorgung wieder aus Phase L1. Jeweils 230 V Wechselspannung.

Meistens hilft es schon, wenn man den Stecker des Gaschromatographen herauszieht und umgedreht wieder in die Steckdose steckt.

Ausgelöst werden solche Störungen oft durch alte Triac-Temperaturregler oder Dimmer. Verstärkt wird das Problem, wenn zusätzlich der

Nulleiter einen zu hohen Widerstand aufweist. Als Temperatur-Regler sollten daher nur Nullspannungs-Schaltelemente eingesetzt werden. Diese geben keine Störungen ab. Außerdem sollte man auf bestmögliche Erdung der Geräte achten.

Wenn die Isolierung tropft

Magnetventile sind ein unerläßlicher Bestandteil automatisierter Analysensysteme. Aus Sicherheitsgründen und um Störungen anderer Gerät zu vermeiden, sollten nur 24-V-DC-Ventile eingesetzt werden. Dennoch passierte es, daß ein in einem Massenspektrometer eines bekannten Herstellers eingebautes Magnetventil nach wenigen Stunden im Einsatz versagte. Die Isolierung der Magnetspule fing aufgrund starker Hitzeentwicklung an zu schmelzen.

Magnetventile benötigen eine hohe Energie für den eigentlichen Schaltvorgang, aber nur wenig, um im geschalteten Zustand zu verbleiben. Die Überschußenergie wird in Wärme umgewandelt, und schließlich gibt das am wenigsten wärmebeständige Material nach. Das ist meistens die Isolierung der Spule. Die nächste Folge ist dann ein Kurzschluß. Magnetventile, die längere Zeit in geschalteter Position bleiben sollen, müssen daher mit einer Schaltung angesteuert werden, die nach dem Schaltvorgang die Spannung reduziert. Eine solche Schaltung stellen wir im folgenden vor. Sie gilt für 24-V-DC-Ventile mit einer Leistung von etwa 4 Watt.

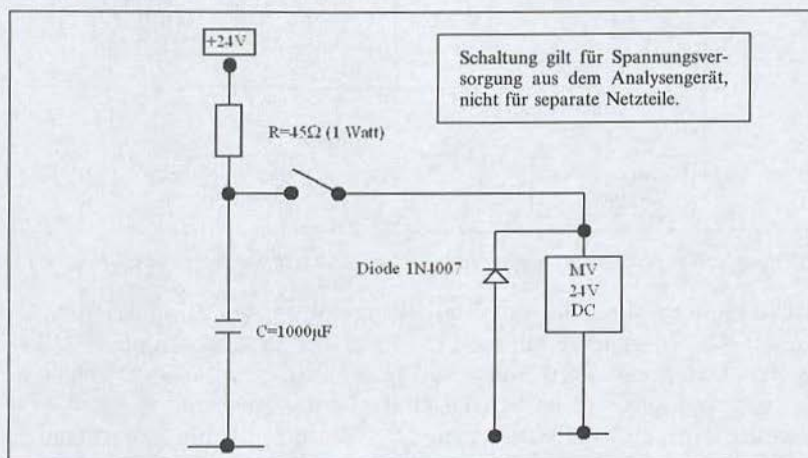


Abbildung 113: Treiberschaltung für Magnetventile 24 V DC, 4 W

Durch den geladenen Kondensator steht genügend Spannung für den Schaltvorgang zur Verfügung. Danach teilt sich der Spannungsabfall auf den Widerstand und den Spulenwiderstand auf. Bei dieser Anordnung ergibt die Aufteilung bei 1 Watt für den Vorwiderstand und 4 Watt für den Spulenwiderstand 18 Volt Haltespannung. Mit dieser Spannung bleibt die Spule kalt. An alle Magnetventile dieser Art sollte unbedingt eine Schutzdiode (z. B. 1N4007) angeschlossen werden. Diese verhindert extreme Spannungsspitzen bei Schaltvorgängen und damit Störungen im Auswertesystem und anderen empfindlichen Geräten.

Bezeichnungen von Magnetventilen

In fast allen analytischen Meßinstrumenten sind Magnetventile zu finden. Wenn man die Nomenklatur nicht kennt, erscheinen die Strichbilder auf den Spulenkörpern recht verwirrend. Deshalb soll an dieser Stelle die Nomenklatur kurz erläutert werden.

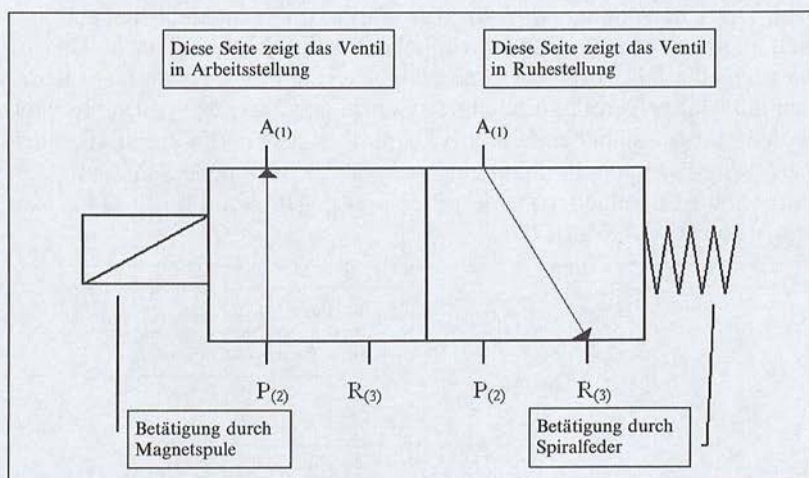


Abbildung 114: Nomenklatur von Magnetventilen und ihren Betätigungsarten.

Bei dem oben abgebildeten Ventil ist im stromlosen Zustand (Ruhezustand) der Ausgang A mit R verbunden, der Druckanschluß P ist gesperrt. Das Ventil wird von einer Feder in dieser Position gehalten. Wird Strom angelegt (Arbeitszustand), ist der Anschluß P mit A verbunden, Anschluß R ist gesperrt. Das Ventil wird mit einer Magnetspule in dieser Position gehalten. Die folgende Abbildung verdeutlicht die Arbeit eines solchen Ventils.

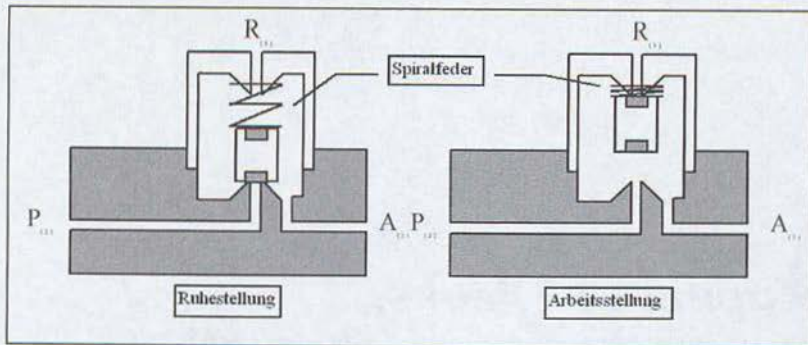


Abbildung 115: Funktionsprinzip eines 3/2-Wege-Magnetventils.

Je nach Alter des Ventils findet man Zahlen oder Buchstaben auf dem Ventilkörper eingepreßt. Bei älteren Ventilen waren Buchstaben üblich, heute werden Ziffern verwendet.

Dabei bedeutet:

- Ausgang = A oder 1
- Eingang/Druckanschluß = P oder 2
- Entlüftung = R oder 3

Kapitel 11 – Peaks, nur mathematisch erzeugt!

Synthetische Peaks

Die Darstellung von Peaks für Lehrzwecke läßt etwas zu wünschen übrig. Keins der uns bekannten Programme läßt die Darstellung asymmetrischer Peaks zu. Es wird so getan, als ob in Chromatogrammen nur Gaußpeaks zu erwarten seien. Daß das in realen Chromatogrammen nie der Fall ist, weiß jeder Praktiker. Am Institut wurde schon vor einiger Zeit eine Formel – ursprünglich für Integratortests – entwickelt, die auch die Darstellung tailender Peaks ermöglicht. Sie wird heute nur noch für Ausbildungszwecke verwendet und soll im folgenden mitsamt ihren Anwendungsmöglichkeiten vorgestellt werden.

$$y = A \cdot e^{-(x-\Delta)^M} \cdot \frac{(x-\Delta)^N}{N!}$$

Mit: A = Peakhöhenfaktor

x = momentane Retentionszeit

Δ = Retentionszeit des Peaks

M = 1. Exponent

N = 2. Exponent

Eine wesentlich komplexere Formel, die auch die Darstellung von Peaks mit Fronting ermöglicht und die eine genauere Kontrolle der Peakeigenschaften erlaubt, wurde ebenfalls entwickelt. Wegen ihrer Komplexität stellen wir sie hier nicht dar, wer sich dafür interessiert, kann sie bei den Autoren erfragen. Die folgenden Anwendungen und die dargestellten Peakformen wurden mit dieser weiterentwickelten Formel erzeugt.

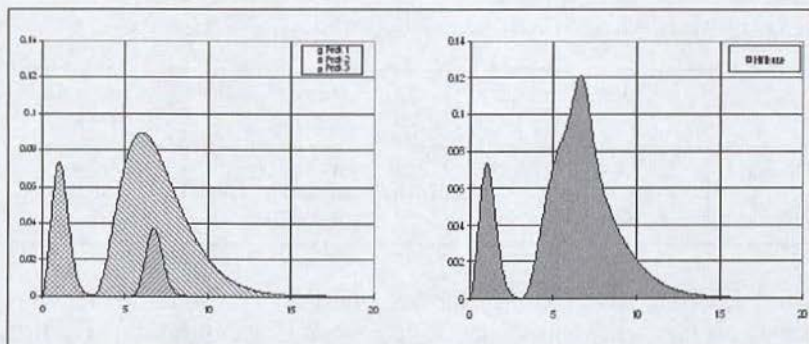


Abbildung 116: Mit der obigen (alten) Formel erzeugte Peaküberlagerung.

Fehler durch Integration überlagerter Peaks

Wer Peaks in einem Chromatogramm nicht sofort trennen kann, neigt oft dazu, die Peaks ohne weitere Auftrennung zu integrieren. Was man dabei für einen Fehler machen kann, zeigt das folgende Beispiel.

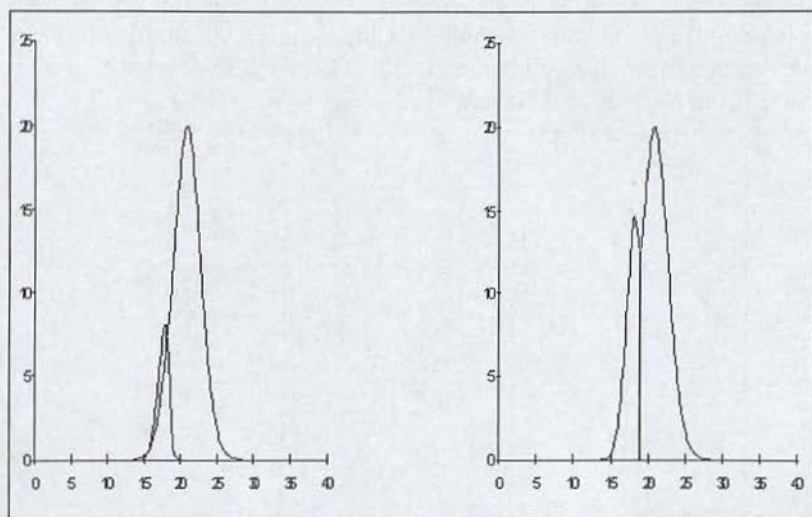


Abbildung 117: Fehler durch Integration überlagerter Peaks. Links: Einzelpeaks. Rechts: Integration der überlagerten Peaks durch Teilung im Minimum.

Die oben dargestellten Peaks wurden einmal getrennt integriert, und einmal die überlagerten Peaks durch Teilung im Minimum integriert. Dabei ergaben sich folgende Peakflächen:

Tabelle 6: Fehler bei der Integration überlagerter Peaks.

	Einzelpeak integriert	Aus Summenkurve integriert	Abweichung [%]
Peak 1	14.6576186	24.3144218	+65.88
Peak 2	93.6366831	83.9798798	-10,32

Die Forderung nach basisliniengetrennten Peaks ist somit keine Schikane von Puristen, sondern unbedingte Voraussetzung für eine richtige Analyse.

Peakformen in der Gaschromatographie

Alle reden von normalverteilten Peaks – doch in der Realität sieht man sie nie. Reale Peakformen zeigen von der Normalverteilung abweichende Symmetrien. So entsteht durch Überladung der Säule das sogenannte Fronting oder Leading. Ein Teil der Probemenge kann von der stationären Phase nicht mehr aufgenommen werden, und eilt deshalb mit dem Trägergas dem eigentlichen Peak voraus. Fronting ist zuerst an der Peakspitze bemerkbar, statt einer klaren Spitze zeigt sich eine nach vorne abgerundete Form.

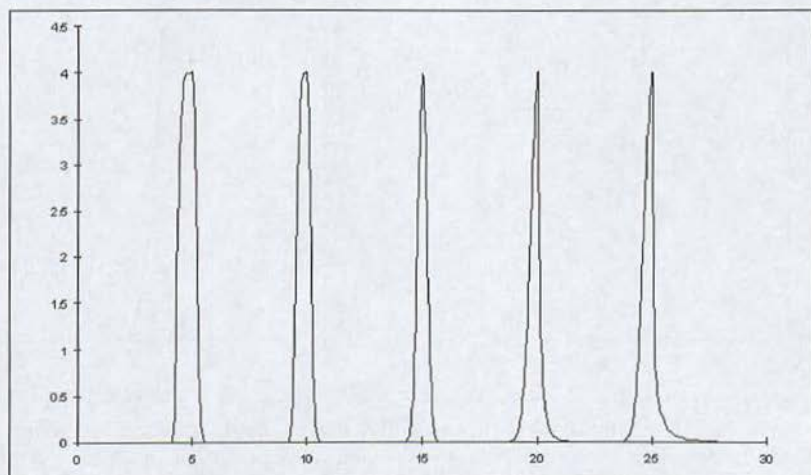


Abbildung 118: Peaks verschiedener Symmetrie. Von links nach rechts: Starkes Fronting, Fronting, Gauß normalverteilt, Tailing, starkes Tailing. Peaks wurden mathematisch erzeugt nach der neuen Formel.

Bei Tailing tritt der umgekehrte Effekt ein: Ein Teil der Probe eluiert verspätet. Gründe können sein: Adsorption auf der Säule, kalte Stellen in Säule oder Injektor oder Totvolumen in Verbindungen.

In seltenen Fällen sieht man auch breite, nahezu dreieckige Peaks, die nach flachem Anstieg steil abfallen. Musterbeispiele sind kurzkettige freie Fettsäuren auf Dimethylsiloxanphasen.

Kann man überlagerte Peaks „auseinander“ rechnen?

Es gibt Programme, mit denen überlagerte Peaks rechnerisch getrennt werden können. Ein einfaches Beispiel zeigt, daß das nur in wenigen Spezialfällen geht.

Der Peak im folgenden Chromatogramm weicht in seiner Symmetrie nicht mehr von der Normalverteilung ab, als das in der GC normalerweise vorkommt. Er zeigt ein geringes Tailing, keine Spitzen und Schultern. Woran soll man nun erkennen, ob der Peak überhaupt überlagert ist? Eine Ableitung könnte helfen, wenigstens überzählige Wendepunkte zu erkennen.

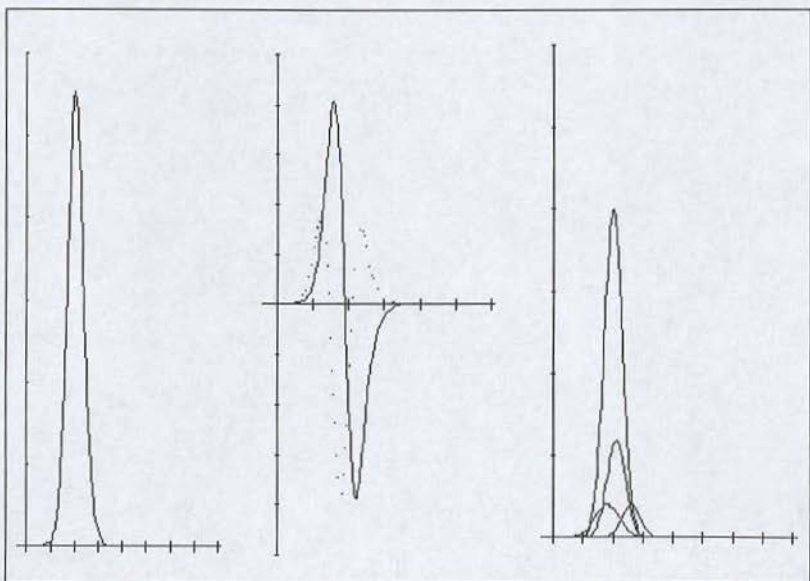


Abbildung 119: Der aus 4 Peaks bestehende Peak zeigt kaum Abweichungen von der Normalverteilung. Auch 1. und 2. Ableitung zeigen kaum Auffälligkeiten.

Doch auch damit ergibt sich kein klares Bild, geschweige denn ein Anhaltspunkt für die Zahl der überlagerten Peaks. Kennt man aber die Anzahl der Peaks nicht, so sind die Voraussetzungen für eine rechnerische Trennung nicht erfüllt.

Ein weiterer Punkt ist die Peaksymmetrie. Wenn schon keine Peakanzahl bekannt ist, kann natürlich auch nichts über die Peaksymmetrie ausgesagt werden. So rechnet man mit normalverteilten Peaks – in der Chromatographie ein seltener Anblick.

Daraus folgt: Peaks „auseinander“ rechnen kann man nur, wenn man ihre Zahl und ihre Symmetrie kennt. Diese Bedingungen sind aber so selten erfüllt, daß diese Funktion eher eine nutzlose Spielerei darstellt. Der dadurch erzeugte rechnerische Fehler ist so groß, daß er den möglichen Nutzen weit übertrifft. Chromatographie findet halt immer noch in der Trennsäule statt, und nicht im Rechner (frei nach Prof. Dr. R. Kaiser).

Kapitel 12 – Herstellung und Lagerung von Standards und Proben

Aufbewahrung von Proben

Die meisten Probengläschen sind für die längerfristige Aufbewahrung von Proben oder Standards nicht gut geeignet. Weder Septumflaschen noch Schraubdeckelflaschen können die allmähliche Verdunstung des Lösemittels verhindern – schon gar nicht, nachdem das Septum durchstoßen wurde. In einem Fall entstand ein Verlust von 50 % Pentan über Nacht aus einem mit Septum gedichteten Schraubdeckelgläschen. Das läßt selbst für direkt aufeinanderfolgende Injektionen Fehler durch Verdunstung erwarten. Für eine längere Aufbewahrung der Probe muß das Gefäß vollständig dicht sein.

Das Einschmelzen der Probe in Ampullen ist eine mögliche Lösung – nur, nachdem die Ampulle wieder geöffnet wurde, steht man wieder vor demselben Problem, da die Ampulle sich nun nicht wieder verschließen läßt. Besser geeignet ist die sogenannte Oleumkugel, eine Glaskugel mit einem langen, angesetzten Kapillarrohr.

Zur Füllung wird die Spitze der Oleumkugel in die Probe gehalten und die Kugel (z. B. mit einem Brenner) erwärmt. Nimmt man die Wärmequelle weg, so kühlt sich die Luft in der Kugel wieder ab und die Probe wird in die Kugel gesaugt. Anschließend wird die Spitze der Kapillare unter Kühlung der Kugel in Flüssigstickstoff oder Trockeneis mit Hilfe einer in der Flamme erhitzten Pinzettenspitze zugeschmolzen. Zur Entnahme der Probe wird die Spitze der Kapillare abgebrochen und ein Aliquot der Probe mit einer Spritze entnommen. Durch die Länge der Kapillare kann die Oleumkugel viele Male wieder zugeschmolzen wer-

den, ohne die Probe umfüllen zu müssen. Pentanisomere wurden auf diese Weise 15 Jahre ohne Veränderung der Probe gelagert.

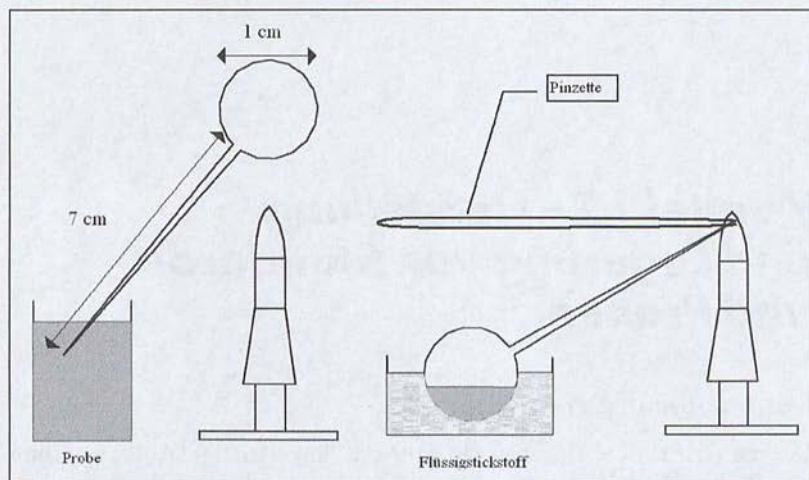


Abbildung 120: Oleumkugel.

Eine andere Möglichkeit bieten starkwandige, an einem Ende abgeschmolzene Glasrohre mit exakt passendem Teflonstopfen (AZ). Ihr Vorteil ist das geringe Luftvolumen über der Probe.

Neu im Handel sind Probenaufbewahrungsflaschen mit einem eingeschmolzenen Kapillarrohr und einer Schraubkappe unter dem Namen Certan (Promochem).

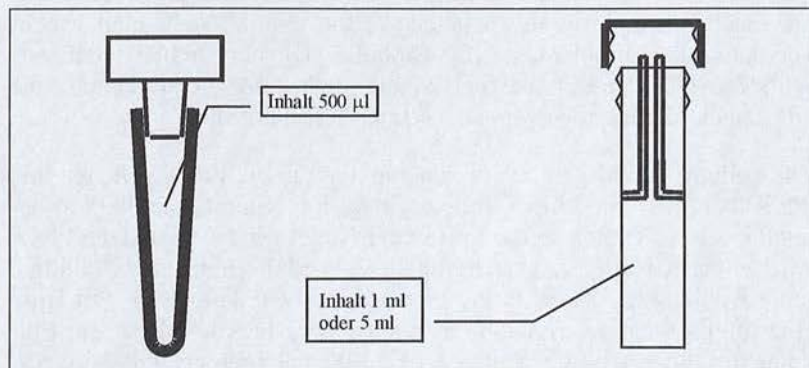


Abbildung 121: Probenfläschchen für längere Lagerzeiten. Links: Fläschchen mit Teflonstopfen. Rechts: Certan-Kapillarflasche.

Die Probenflaschen werden mit einer Spritze gefüllt, Probe kann ebenso entnommen werden. Das Kapillarrohr dient als Rekondensationszone und verringert die Dichtfläche. Eigene Erfahrungen mit diesen Flaschen liegen noch nicht vor. Untersuchungen von Prof. Oehme, in dessen Labor die Flasche entwickelt wurde, zeigten nach einem Monat bei 20 °C unter Vakuum keine meßbaren Verluste von Hexan. Selbst bei offenem Fläschchen war nach 60 Minuten kaum ein Verlust bemerkbar.

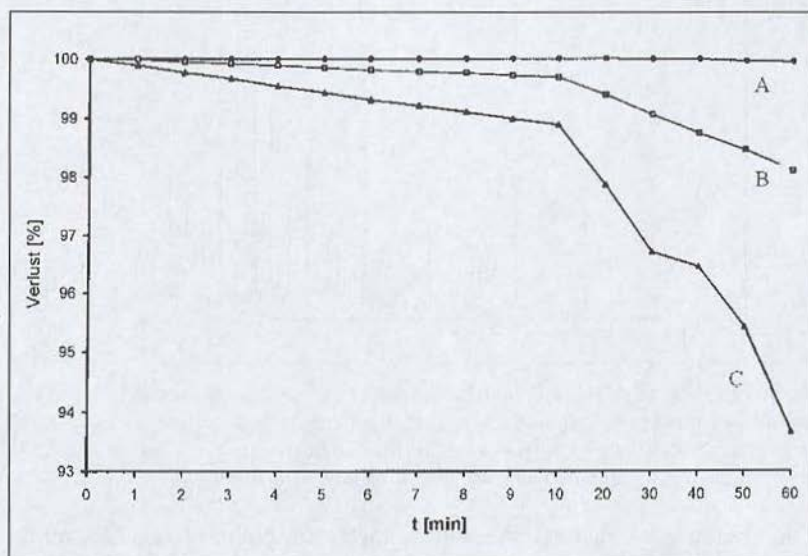


Abbildung 122: Lössmittelverlust aus einer offenen Kapillarflasche. A: Kapillarflasche. B: Autosamplerflasche 1,5 ml. C: Probengläschen 10 ml. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. M. Oehme, Universität Basel.

Dichtscheiben für Probengefäße

Hier gilt dasselbe wie bei Septen – dichten müssen sie! Die weiteren Bedingungen sind aber etwas anders. So müssen sie der Probe standhalten und dürfen diese nicht verändern. Diese Bedingungen widersprechen sich indes. Um gut zu dichten, müssen die Scheiben weich sein. Dies bedingt einen ordentlichen Anteil von Weichmachern. Diese sind durch die meisten Lösemittel extrahierbar und landen so in der Probe. Andere Verunreinigungen sind Restmonomere und Oligomere aus der Produktion der Dichtscheiben.

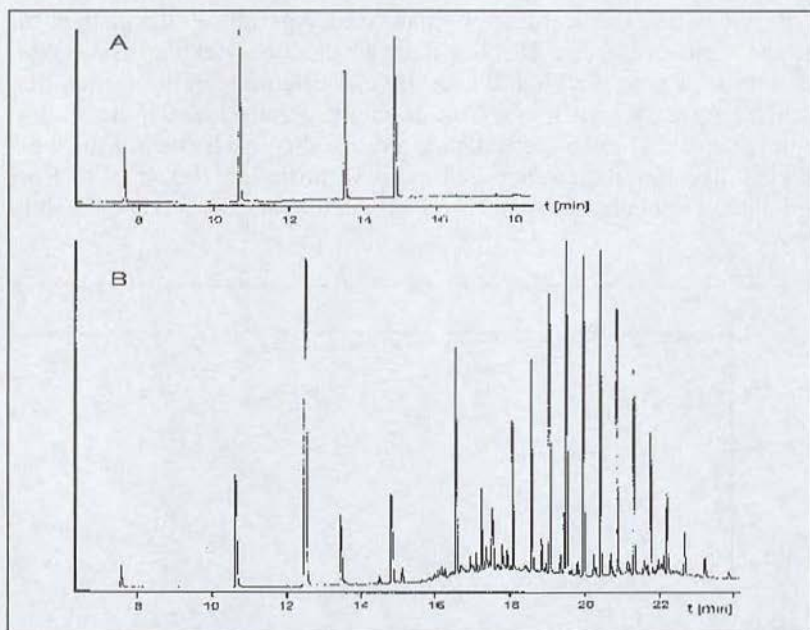


Abbildung 123: EI-MS-Totalionenstromchromatogramme einer Standardlösung von *p*-Bromphenacylestern aliphatischer C1-C4-Säuren A: Neu angesetzte Lösung. B: Aus der Deckeldichtung extrahierte Verunreinigungen nach einer Woche. Mit freundlicher Genehmigung von Prof. Dr. M. Oehme, Uni Basel.

Die Dichtungswerkstoffe müssen je nach dem eingesetzten Lösemittel ausgewählt werden. Die folgende Tabelle gibt über die Eignung verschiedener Materialien Auskunft.

Tabelle 7: Eignung von Dichtscheiben für verschiedene Lösemittel.

	Butyl- kautschuk	Hycar (NBR)	Neopren (CR)	Viton (FKM)	Silikon (VMQ)
Verwendbar mit	Essigsäure (< 50 %), Acetonitril, Aceton, Alkohole, DMSO	KWs, Chlorierte KWs	KWs, Acetonitril, Alkohole, Cyclohexan	Mineral- öle, aliphatische KWs, aromatische KWs, Säuren	Aceton, Alkohole, DMSO, Ether, Wasser

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 7: Eignung von Dichtscheiben für verschiedene Lösemittel (Fortsetzung).

	Butyl- kautschuk	Hycar (NBR)	Neopren (CR)	Viton (FKM)	Silikon (VMQ)
Wird ange- griffen von	Alkanen, Benzol, CS ₂ , Cyclo- hexan, chlorierte KW's	DMF, DMSO, Benzol, Toluol, Pyridin, Acetoni- tril, THF, Chloro- form	chlorierte KW's, Ethyl- acetat	Basen, Ketonen, Ester	Acetoni- tril, Benzol, Chloro- form, Hexan, Pyridin, THF, Toluol
Maximal- temperatur	200 °C	120 °C	100 °C	315 °C	250 °C
Dichtheit nach Durch- stechen	Gut	Gut	Mittel	Schlecht	Sehr gut

Lösemittel bringen auch die Dichtscheiben zum Quellen. Sie rutschen dann gern aus dem Deckel und landen in der Probe. Das Septum muß also mit inerten Materialien kaschiert werden. Geeignet sind dafür dünne Folien aus PTFE oder PFA. PFA ist gasdichter als PTFE und kann daher in dünneren Schichten verwendet werden. PTFE-Folien müssen entsprechend dicker sein und leisten der Nadel mehr Widerstand. Die Nadel sticht daher in PTFE-Folien erheblich größere Löcher. Dazu reißt die Folie manchmal oder löst sich von der Dichtscheibe ab. und setzt eine noch größere Fläche dem Lösemittel aus. Kleine Moleküle wie Diethylether diffundieren auch in beträchtlicher Menge durch eine solche Folie aus PTFE.

Besonders kritisch sind solche Dichtungen für die Headspace-Technik. Sie werden hier meist mit Aluminiumfolie kaschiert, da selbst Teflon oder PFA noch adsorbtiv wirken. Die Kaschierung führte hier zu einem weiteren Problem. Früher konnte man außen an den Nadeln der Headspace-Automaten klebrige Rückstände finden – den Schmelzkleber für die Kaschierung. Das sollte heute kein Problem mehr sein – hoffentlich.

In allen Fällen ist die Dichtscheibe nach der ersten Injektion punktiert, das Lösemittel löst sich im Dichtungsmaterial (Verlust) und extrahiert lösliche Bestandteile (Kontamination) aus demselben. Es sollte also möglichst schnell wieder injiziert werden. Nach mehreren Injektionen aus einem Gläschen sind die Dichtungen selbst bei Silikondichtungen undicht geworden. Zur längeren Aufbewahrung von Proben sind mit solchen Dichtscheiben bestückte Gläser nicht geeignet.

Nicht lagern – messen!

Systematische Untersuchungen zur Stabilität reaktiver niedrigsiedender Kohlenwasserstoffe im adsorbierten Zustand zeigen, daß an einigen Kohlenstoffmolekularsieben bei der Lagerung beladener Probenabnehmeröhrchen bereits nach einigen Stunden signifikante Verluste von 1,3-Butadien und Isopren auftreten. Größte Sorgfalt ist also beim Planen von Meßreihen und Analysen angebracht. Durch Verwendung von graphitierten Rußen mit großer spezifischen Oberfläche (Carbotrap X, spezifische Oberfläche $250 \text{ m}^2/\text{g}$, Sigma-Aldrich) lassen sich diese Verluste minimieren.

Literatur: K. Dettmer, Th. Knobloch, W. Engewald; Poster, ISC '98 Rom.

Quantitative Gasmischungen selbst herstellen

Ein quantitatives Gasmischgemisch mit einer Genauigkeit von 1 % läßt sich herstellen indem man die Probenflüssigkeit in eine dünne Kapillare mit definiertem Innendurchmesser – z. B. ein Stückchen unbeschichteter GC-Kapillare – aufsaugt. Diese Kapillare wird in ein gasdichtes Gefäß überführt und die Flüssigkeit verdampft.

Aus den Gefäß- und Kapillardimensionen läßt sich die hergestellte Konzentration berechnen. Unterschiedliche Konzentrationen werden durch unterschiedliche Kapillarlängen eingestellt.

Das Mischgas kann ausgespült oder mit einer gasdichten Spritze entnommen werden. Bei der Verwendung einer gasdichten Spritze ist jedoch Vorsicht angebracht. Die Dosierung von Hand mit solchen Spritzen ist nicht besonders präzise, da die Erwärmung der Spritze durch die Hand kaum zu reproduzieren ist. Bei Gasmischungen kann es außerdem zu Fraktionierungen durch Kondensation in der Spritze kommen.

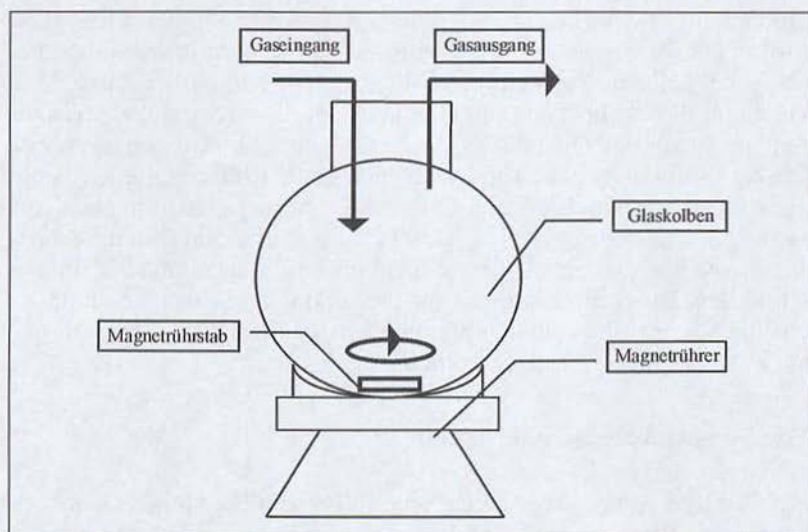


Abbildung 124: Selbstgebauter Kalibrierungsgasgenerator.

Qualitative Gasgemische selbst herstellen

Testgase für einen Funktionstest oder die Ermittlung von Totzeiten und Retentionszeiten auf einer Trennsäule werden recht häufig benötigt. Sie können solche Testgemische zu einem hohen Preis kaufen – oder aber selbst zusammenmischen.

Drei Beispiele sollen genannt werden:

Kontinuierlich strömendes Prüfgas

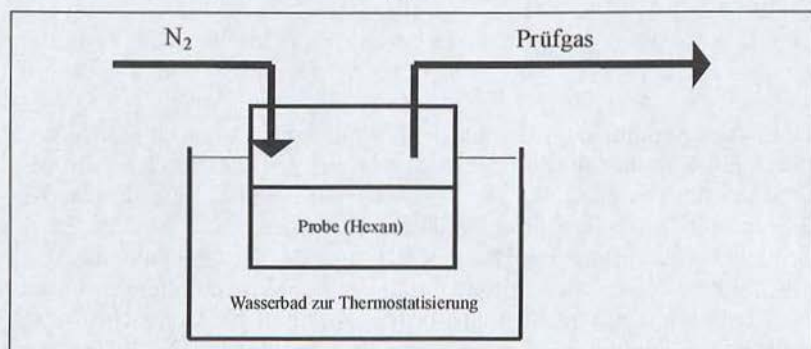


Abbildung 125: Einfache Herstellung eines Prüfgesetzes.

Ein Gefäß mit der zur Erstellung des Prüfgases benötigten Flüssigkeit wird in einem Wasserbad thermostatisiert. Ein Gasstrom wird über dieses Gefäß geleitet. Nach einigen Minuten stellt sich ein stationärer Zustand ein, das Prüfgas hat nun eine konstante Konzentration. Meistens genügt Wasser aus der Leitung, wer es genauer braucht, kann ein Eis/Wasser-Gemisch verwenden. Wenn niedrigere Konzentrationen benötigt werden, kann in das Gefäß zwischen Probe und Gasstrom noch eine Membran eingelegt werden, z. B. PTFE-Folie oder ein Siliconseptum. Damit verfügt man bereits über eine einfache Permeationszelle. In diesen Fällen dauert die Wartezeit für den stationären Zustand allerdings erheblich länger. Mit einigen Stunden bis zur Einstellung des stationären Zustands muß gerechnet werden.

Mischung von Hexan mit Methan

Ein Glasrohr wird auf der einen Seite mit einem Septum (z. B. mit einer Schottverschraubung), auf der anderen mit einem Absperrhahn bestückt.

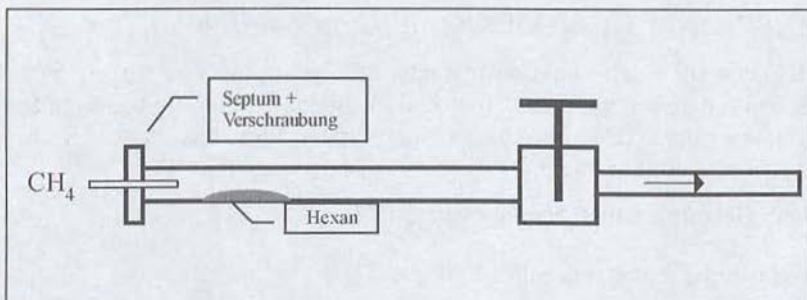


Abbildung 126: Prüfgasgemisch aus Permanentgas und leichtflüchtiger Flüssigsubstanz.

Durch das Septum wird Hexan in das Rohr injiziert, anschließend wird durch ein Kapillarrohr durch das Septum bei geöffnetem Hahn mit Methan aus der Flasche (oder direkt aus der Gasleitung) gespült. Das Kapillarrohr wird entfernt und der Hahn geschlossen. Nach einer Wartezeit zur Verdampfung und Homogenisierung des Hexans kann das Prüfgas mit einer gasdichten Spritze durch das Septum entnommen werden. Vorsicht: Mit einer gasdichten Spritze entnommene Gemische sollten stets nur als qualitative Gemische angesehen werden. Die Erwärmung der Spritze durch die Hand ist kaum reproduzierbar.

Dauerhaftes Mehrkomponentengemisch in einer Flasche

Der Aufwand für ein solches Gemisch ist nur unwesentlich größer als der für das oben erwähnte Gemisch. Dazu wird eine flüssige Mischung der gewünschten Komponenten hergestellt und eine druckfeste Metallflasche evakuiert. Das flüssige Gemisch wird dann durch eine Kapillare in die Flasche gesaugt. Jetzt kann Stickstoff auf die Flasche gedrückt werden. Achten Sie dabei darauf, den Maximaldruck für die Flasche nicht zu überschreiten. Der Überdruck wird dann über die Kapillare wieder abgelassen. Diese Schritte (Aufdrücken und Ablassen) werden wiederholt, bis die gewünschte Konzentration erreicht ist. Zwischen Aufdrücken und Ablassen sollte man dem Flascheninhalt etwas Zeit zur Homogenisierung lassen. Dieses Gemisch bleibt über lange Zeit stabil. Es kann kontinuierlich über einen Druckminderer und ein Nadelventil oder mit einer gasdichten Spritze über ein Septum entnommen werden.

Kontinuierliches Zumischen von Standards

Gerade bei Gasgemischen, die sich durch Reaktionen ständig in ihrer Zusammensetzung ändern, kann das Zumischen eines gasförmigen Standards zur Analyse sehr hilfreich sein. Wenn das zum Beispiel Octan in Stickstoff sein soll, so kann man dieses Gemisch nicht unbedingt kaufen. In leicht zu realisierenden Sättigern kann die Zusammensetzung über einen großen Bereich dynamisch verändern. Sollen mehrere Substanzen über solche Sättiger zugemischt werden, muß für jede Substanz ein eigener Sättiger vorhanden sein. Die Dampfdrücke der Substanzen sind verschieden, deshalb läßt sich in einem Sättiger keine stabile Mischung zweier Substanzen herstellen. Die schwerer flüchtige Substanz wird sich immer auf Kosten der leichter flüchtigen anreichern.

Der diskontinuierliche Sättiger

Die Substanz wird in einem Kolben vorgelegt und unter Rühren erhitzt. Der erste Intensivkühler ist mit einem präzise thermostatisierten Bad verbunden, das z. B. auf eine Temperatur von 82 °C eingestellt ist. Der über einen elektronischen Flußregler eingeleitete Stickstoff belädt sich mit dem Substanzdampf, erhält jedoch noch nicht die Gleichgewichtsbeladung. Diese wird in dem zweiten Intensivkühler eingestellt, der eine größere Wärmeaustauschfläche haben sollte als der erste. Sein Thermostat ist auf eine niedrigere Temperatur eingestellt als der des er-

sten, in unserem Beispiel auf 78 °C. Dies ist die gewünschte Sättigungstemperatur. Bei den Übergängen zwischen den Glasteilen des Sättigers dürfen keine kalten Stellen entstehen. Die Rohrleitung für das beladene Gas muß ausreichend beheizt werden.

Der kontinuierliche Sättiger

Die Substanz im diskontinuierlichen Sättiger ist irgendwann verbraucht und muß nachgefüllt werden. In dieser Zeit fällt der Sättiger aus: Diesen Nachteil vermeidet der kontinuierliche Sättiger. Hier wird die Substanz durch eine langzeitstabile Förderpumpe, meist eine Membrandosierpumpe, im Überschuß oben in die Apparatur gefördert. Das zu beladende Gas wird ebenfalls von oben zugeführt. Nach dem zweiten Intensivkühler ist die Beladung eingestellt. Überschüssige Substanz sammelt sich in der Vorlage und wird von Zeit zu Zeit abgezogen.

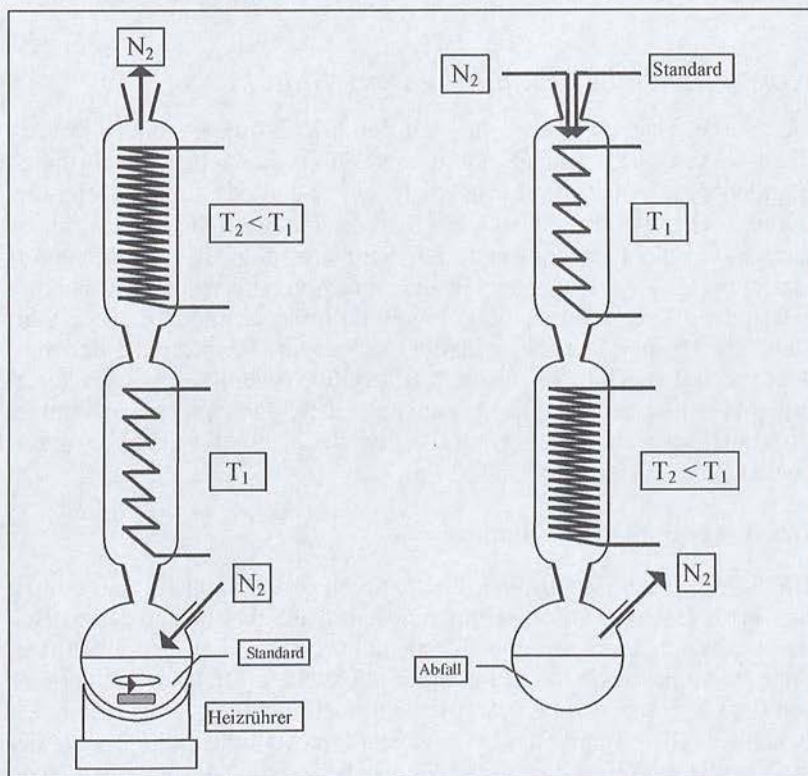


Abbildung 127: Links diskontinuierlicher Sättiger, rechts kontinuierlicher Sättiger.

Der absolut arbeitende Spritzendosierer

Diese Apparaturen arbeiten wie eine Spritze durch Verdrängung. Die Fördermenge pro Zeiteinheit ergibt sich aus Verdrängerfläche \cdot Vorschubgeschwindigkeit. Wichtig ist der exakte Durchmesser des Verdrängers, eine präzise Schrittmotorregelung und die perfekte Thermostatisierung der vorgelegten Standardsubstanz. Sie sind gut zu regulieren, bei sehr niedrigen Beladungen haben jedoch die Sättiger Vorteile.

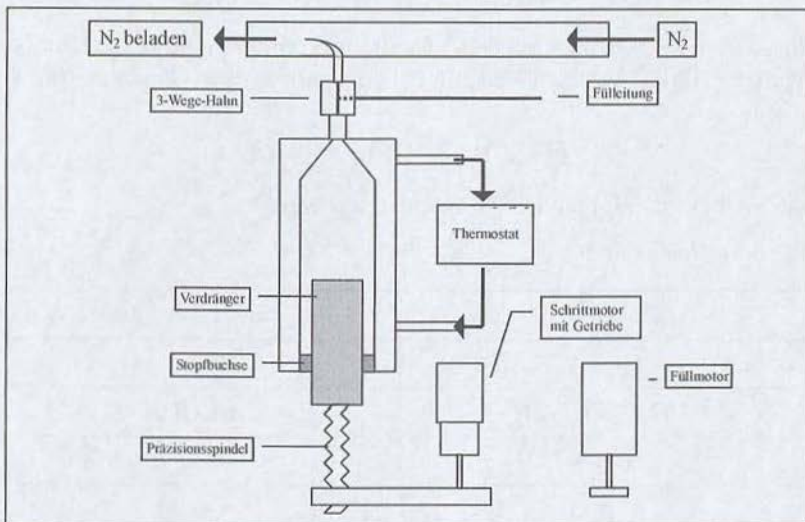


Abbildung 128: Spritzendosierer. Ein zusätzlicher Füllmotor kann den Verdränger schnell zurückziehen. Eigenkonstruktion Techn. Univ. Darmstadt.

Dieses Prinzip arbeitet sehr präzise, da sich Schrittmotoren sehr fein regulieren lassen. Der zusätzliche Füllmotor kann den Verdränger schnell auf und abbewegen, um das Gefäß zu füllen und eingedrungene Luft wieder zu verdrängen. Durch die Füllleitung können selbst Acrylsäure oder Methacrylsäure ohne Geruchsbelästigung eingefüllt werden.

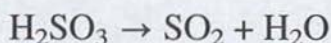
Chemische Konverter

Zum Testen von Detektoren, Probenahme- und Probenaufbereitungsvorgängen gab es bei Gasen lange Zeit nur die Möglichkeit, Prüfgase in Flaschen zu kaufen. Solche Flaschengase sind teuer, vor allem, wenn man viele verschiedene Mischungen benötigt. Für einige Prüfgase gibt es als Alternative elektrochemische Prüfgasgeneratoren.

Die eine Bauart geht dabei von einem elektrochemischen Schwefelwasserstoffgenerator aus und setzt den entstehenden Schwefelwasserstoff an Konvertern zu anderen Gasen um. H_2S wird durch die kathodische Reduktion von Silbersulfid erzeugt. Die Menge des erzeugten H_2S wird durch den Elektrolysestrom gesteuert. Ein durch die Elektrolysezelle strömendes Trägergas nimmt das H_2S mit. Im Konverter wird der Schwefelwasserstoff an Salzen entsprechend der Formel



umgesetzt. Die entsprechenden Wasserstoffverbindungen H_2X_n können weiter zerfallen wie zum Beispiel entsprechend obiger Gleichung für $\text{X} = \text{SO}_3^-$



Zur Zeit können folgende Prüfgase erzeugt werden:

Tabelle 8: Mögliche Prüfgase.

Reagens	Erzeugtes Prüfgas
Ag_2SO_3	SO_2
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH
Ag_2O	H_2O
Ag_2CO_3	CO_2
CuCl	HCl
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	NH_3
AgCN	HCN
AgNO_2	$\text{NO} + \text{NO}_2$

Weitere Prüfgase sind in Vorbereitung, darunter auch Testgase für den FID. Die besonderen Vorteile dieses Prüfgasgenerators sind die kleine Bauform und die sichere Handhabung. Da die H_2S -Produktion elektrochemisch festgelegt ist und eine Überproduktion technisch unmöglich ist, sind keine zusätzlichen Sicherheitsmaßnahmen nötig. Schon wenige Einsätze pro Jahr genügen, um den Generator zu amortisieren. Der den Autoren genannte Preis liegt deutlich unter 5000 DM.

Bezugsquelle: Dr. Kober.

Gasentwicklungszellen

Eine andere Möglichkeit bieten Gasentwicklungszellen. Sie sind nach Art einer herkömmlichen Kleinbatterie aufgebaut und sind zur Zeit für die Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff erhältlich. Die Wasserstoffentwicklungszelle ist in 3 Größen als Knopfbatterie erhältlich. Die Gasentwicklung beginnt nach dem Kurzschließen der Zelle über einen Widerstand. Über einen einstellbaren Widerstand kann die erzeugte Gasmenge geregelt werden. Ihre Kapazität liegt, je nach Größe, zwischen 25 und 150 ml Wasserstoff.

Bezugsquelle: Simatec

Die Sauerstoffentwicklungszelle benötigt zur Gasentwicklung eine externe Spannungsversorgung von 1,2 Volt, beispielsweise eine Batterie. Sie wird als Knopfzelle mit einer Kapazität von 75 ml und als Monozelle mit einer Kapazität von 9400 ml Sauerstoff angeboten.

Bezugsquelle: Gaskatel

Kapitel 13 – Wichtige Hilfsmittel, Septen, Spritzen und deren Reinigung

Injektionsspritzen

Zur Probenaufgabe in der Gaschromatographie werden gewöhnlich Dosierspritzen mit einem Gesamtvolumen zwischen 0,5 µl und 500 µl verwendet. Sie unterteilen sich in flüssigkeitsdichte und gasdichte Spritzen.

Gasdichte Spritzen

Gasdichte Spritzen werden für die Injektion gasförmiger Proben verwendet. Bei ihnen wird der Kolben gegen die Glaswand mit Hilfe einer Teflondichtung abgedichtet. Entsprechend der geringen Dichte von Gasen werden hier vor allem Spritzen mit großem Innenvolumen eingesetzt.

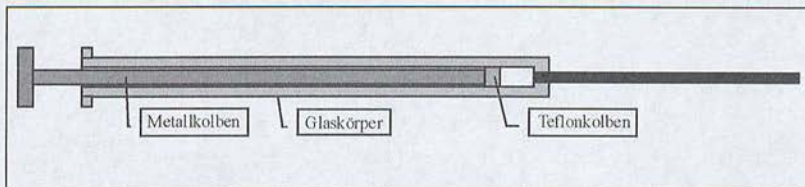


Abbildung 129: Gasdichte Spritze.

Wirklich gasdicht sind auch diese Spritzen nicht – die Nadel ist ja offen. Wenn man die Spritze mit der Hand anfaßt, wird sie erwärmt, das Gas expandiert und entweicht durch die Nadel. Diese Erwärmung ist kaum reproduzierbar. Daher gibt es gasdichte Spritzen, die durch ein Ventil verschlossen werden können.

Headspace-Injektionen können mit solchen Spritzen nur bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Bei erwärmten Probengefäßen würde ein Teil der Probe an den Wänden kondensieren und das Ergebnis verfälschen. Selbst bei Raumtemperatur kann es an den Dichtflächen – Naddeldichtung bei austauschbarer Nadel und Teflonkolben – zu Kondensation kommen.

Flüssigkeitsdichte Spritzen

Für die Injektion flüssiger Proben gibt es zwei völlig unterschiedliche Typen: Solche die aus der Nadel dosieren, und solche die aus dem Glaskörper dosieren. Bei beiden Typen wird die Abdichtung durch Probenflüssigkeit zwischen Kolben und Glaskörper erreicht. Dabei ergibt sich ein Problem: In den Spalt eingedrungene Probe kann zur nächsten Injektion verschleppt werden. Auf die Dauer bilden sich hier auch Ablagerungen aus schwerflüchtigen Substanzen, die den Kolben immer schwergängiger machen. Wie man sie entfernen kann, wird im Kapitel „Spritzenreinigung“ beschrieben.

Injektionsspritzen mit Nadeldosierung

Aus der Nadel dosierende Spritzen ermöglichen sehr kleine Dosierolumina. Sie sind mit einem Gesamtvolumen von 0,5 µl, 1 µl und 5 µl erhältlich. Ein dünner Draht dient als Kolben. Er muß präzise auf den Innendurchmesser der Nadel abgestimmt sein und kann daher nur zusammen mit dieser ausgetauscht werden. Aus technischen Gründen bleibt ein kleiner Ringspalt.

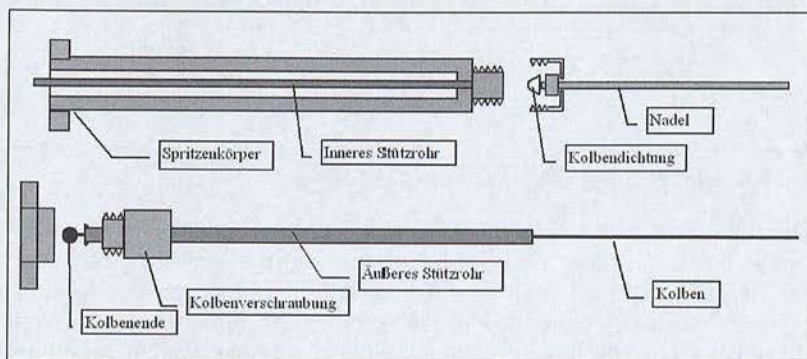


Abbildung 130: Spritze mit Nadeldosierung (1 µl, Hamilton). Bei der 5-µl-Spritze fehlt das innere Stützrohr. Der Drahtkolben ist bei der 5-µl-Spritze so stark, daß das Stützrohr nicht benötigt wird.

Die SGE-Spritze, Typ 1B7, unterscheidet sich davon hauptsächlich in der Nadelabdichtung.

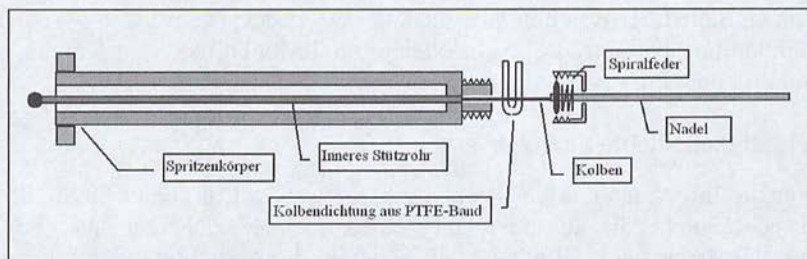


Abbildung 131: Spritze mit Nadeldosierung (SGE).

Die Kolbendichtung aus PTFE-Band wird manchmal beschädigt und muß dann erneuert werden. Dazu wird die Nadel gelöst und ein schmaler Streifen PTFE-Band um den Kolben gewunden. Anschließend wird der Kolben in die Spritze zurückgezogen, um die neue Dichtung in Position zu bringen, und die Nadel wieder verschraubt.

Eine Neuentwicklung ist die Spritze von ILS. Die Nadelabdichtung wurde mit dem Ziel einer größeren Stabilität und einer besseren Demontage und Reinigung konstruiert.

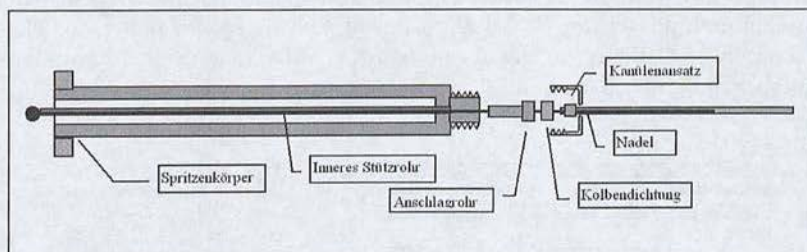


Abbildung 132: ILS-Mikroliterspritze aus der T-Serie.

Die hohe Präzision bei Kleinstvolumendosierung – 0,05 µl können reproduzierbar aus einer 1-µl-Spritze dosiert werden – ist der größte Vorteil dieser Spritzen. Durch ihre Konstruktion sind sie nahezu totvolumenfrei. Nachteilig sind die - durch den innenliegenden Kolben - recht dicken Nadeln, die das Septum schneller als dünne Nadeln zerstören. Darüber hinaus ist die Spritze schlecht zu spülen. Manchmal stört es auch, daß man die aufgezogene Probe nicht sehen kann, und daher nicht weiß, ob die Nadel verstopft ist. Das läßt sich aber leicht überprü-

fen, indem man etwas Lösemittel aufzieht und auf ein weißes Blatt Papier dosiert. Sieht man keine Spritzer, so ist die Nadel verstopft. Aufgrund ihres komplizierten Aufbaus sind diese Spritzen teurer als solche mit Dosierung aus dem Glaskörper.

Injektionsspritzen mit Dosierung aus dem Glaskörper

Diese Spritzen werden meistens in den Größen 5 und 10 μl verwendet. Mit einer 10- μl -(5- μl)-Spritze kann man ein Volumen von 0,4 μl (0,2 μl) reproduzierbar dosieren. Der Kolben aus einem dünnen Draht ist hier in den Glaskörper eingeschliffen. Glaskörper und Kolben bilden daher eine Einheit, deren Bestandteile nicht ausgetauscht werden können. Sie sind mit einzementierter und mit austauschbarer Nadel erhältlich.

Für die Spritze mit austauschbarer Nadel spricht, daß bei einer beschädigten Nadel nicht gleich die ganze Spritze ausgetauscht werden muß. Nachteilig ist jedoch, daß sie in der Anschaffung teurer ist als die mit einzementierter Nadel und besitzt an dem Nadelanschluß kleine Totvolumina, die äußerst schwer zu reinigen sind. Hier sammelt sich schwerflüchtiger Schmutz an, der für Verschleppungen aus einem Analysenlauf zum nächsten verantwortlich sein kann. Zudem sind Beschädigungen der Nadel recht selten. Anfänger im Umgang mit Mikroliter-spritzen knicken eher den dünnen Kolben ab als die stärkere Nadel.

Die dünnen Kolben sind eine empfindliche Stelle dieser Spritzen. Meistens wird der Kolben direkt an der Griffplatte geknickt. Eine Halterung, wie zum Beispiel ein Chaney-Adapter, kann da helfen. Wenn jedoch die verstellbaren Anschläge falsch eingestellt sind oder sich im Laufe der Zeit lockern, kann es noch eher zum Abknicken kommen, da der Bediener sich nun sicher fühlt und stärker drückt. Dabei kommt es zu einem typischen, Z-förmigen Abknicken des Kolbens. Spritzen mit verlängerter Kolbenführung sind stabiler, aber auch teurer. Sie haben einen verlängerten Körper, in dessen Oberteil ein verstärkter Kolben läuft. Bei manueller Injektion wird die Spritze angefaßt. Sie wird somit durch die Hand erwärmt, was zu Temperaturfehlern führen kann. Auch hiergegen helfen Adapter oder eine verlängerte Kolbenführung, da man den Dosierteil der Spritze nun nicht mehr anfassen muß.

Seit einiger Zeit sind auch Kolben aus einer hochelastischen Titan/Nickel-Legierung im Angebot. Diese Kolben sind so elastisch, daß sie selbst bei stärkster Durchbiegung nicht knicken. Die Reibung in dem

Glaskörper ist jedoch höher als bei Stahldraht, was, zusammen mit der Elastizität, zu „stotternder“ Injektion führen kann.

On-Column-Spritzen

Sie entsprechen in der Konstruktion den Spritzen mit Dosierung im Glaskörper. Die Nadel muß jedoch in eine Kapillarsäule hineinpassen, und ist daher erheblich dünner. Es gibt On-Column-Nadeln aus Fused Silica und aus Stahl. Stahlnadeln sind robuster als Nadeln aus Fused Silica. Sie sind jedoch immer noch sehr dünn und knicken leicht. Zudem gibt es kaum Stahlnadeln, die auch in Säulen mit kleinem Innendurchmesser passen. Nadeln aus Fused Silica sind flexibel. Sie können nicht durch ein Septum gestochen werden und erfordern daher spezielle Schleusen am Injektor. Man kann sie leicht selbst austauschen.

Wie man Septen mit präzisiertem zylindrischen Loch selbst herstellen kann, können Sie im Kapitel „Septen präzise zylindrisch bohren“ nachlesen.

Reinigen von Mikroliterspritzen

Viele Anwender denken, daß es mit dem mehrfachen Ansaugen und wieder Ausstoßen von Lösemitteln getan ist. Das ist aber nicht der Fall: Bei dieser Methode bleibt der Spalt zwischen Kolben und Glaskörper ungespült. Hier sammelt sich im Laufe der Zeit schwer entfernbare Schmutz an. Die Spritze wird dadurch immer schwergängiger, und eines Tages ist das Malheur passiert – man hat den Kolben abgeknickt.

Es gibt Apparaturen auf dem Markt, die die Spritze mit Hitze und Vakuum reinigen sollen. Dabei sollte man an folgendes denken:

1) Die Nadeldichtung bei Spritzen mit austauschbarer Nadel darf nur bis etwa 50–80 °C erhitzt werden. Die Geräte erhitzen daher nur die Nadel selbst.

2) Eine flüssigkeitsdichte Spritze ist ohne Flüssigkeit nicht dicht, da erst die Flüssigkeit den Ringspalt zwischen Kolben und Spritzenkörper abdichtet.

Somit wird durch diese Apparaturen nur die Nadel gereinigt, und die auch nur von flüchtigen Stoffen. Der Ringspalt bleibt ungereinigt, da hier weder Hitze – da nur die Nadel erwärmt wird – noch Vakuum – weil Luft durch den Ringspalt strömt – wirken. Verlackte Verunreinigungen werden auf diese Weise sogar noch richtig eingebrannt. Da ist

sogar das einfache Spülen durch Aufziehen und Ausstoßen von Lösemitteln noch effektiver.

Um die Spritze effektiv zu reinigen, muß der Kolben entfernt und der Spritzenkörper mit Lösemittel – am besten mit mehreren, nach Polarität abgestuft – durchspült werden. Dazu wird etwa das 10.000fache Spritzenvolumen an Lösemittel benötigt. Der Kolben wird separat durch Spülen oder durch Abwischen mit einem lösemittelgetränktem, fusselfreien Tuch gereinigt.

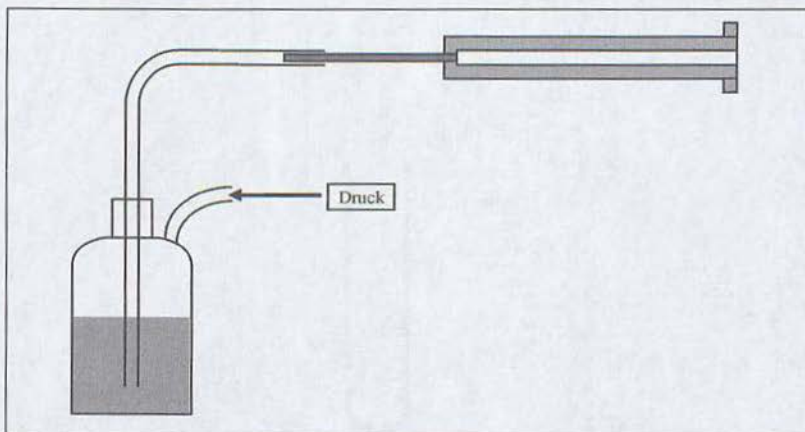


Abbildung 133: Spülen einer Mikroliterspritze mit einer selbstgebauten Spülapparatur.

Die oben abgebildete, einfache Spülapparatur kann jeder selbst aus einer Glasflasche herstellen. Druck kann mit Hilfe einer Gummiballpumpe appliziert werden.

Inzwischen sind Spülapparaturen für Mikroliterspritzen auch kommerziell erhältlich. Als Beispiel wird in Abbildung 134 die von ILS erhältliche Apparatur dargestellt.

Die Spritzennadel wird in das Glasrohr eingesteckt und mit der Verschraubung handfest angezogen. Mit der Gummiballpumpe wird der Lösemittelvorratsbehälter anschließend unter Druck gesetzt. Das Lösemittel fließt nun durch die Edelstahlleitung zum Glasrohr, steigt in ihm auf und spült dadurch die Außenwand der Spritzennadel. Am Nadelende angelangt, fließt das Lösemittel nun durch die Spritzennadel und den Spritzenkörper in ein Auffanggefäß. Für eine gute Spülwirkung

sollte das Lösemittel möglichst langsam durch die Spritze laufen. Anschließend wird die Spritze durch Durchpumpen von Luft getrocknet.

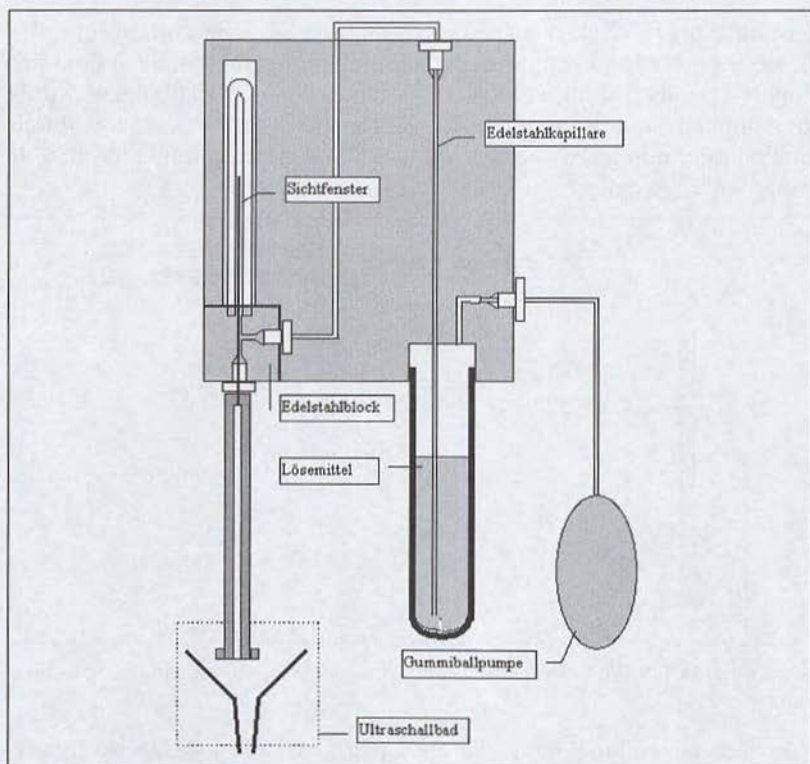


Abbildung 134: Apparatur zum Spülen von Mikroliterspritzen.

Mit einer solchen Apparatur lassen sich Spritzen schnell und unkompliziert reinigen. Da der Lösemittelbehälter auswechselbar ist, können verschiedene Lösemittel nacheinander eingesetzt werden. Aufeinanderfolgende Lösemittel müssen stets miteinander mischbar sein. Das letzte Lösemittel sollte ein leichtsiedendes Lösemittel sein, um das Trocknen der Spritze zu erleichtern. Eine wesentliche, wenn auch oft unbemerkte Störungsursache läßt sich mit dieser Apparatur elegant beseitigen. Der Pumpeffekt beim Spülen und Dosieren erzeugt am Flansch des Glaskörpers eine Ablagerung, die durch das schnelle Verdunsten des Lösemittels begünstigt wird. Zusätzlich entsteht durch die Reibung zwischen Metallkolben und Glaswand feiner metallischer Abrieb. Dieser haftet so fest am Glas, daß er mit den üblichen Spülvorgängen nicht

entfernt werden kann. Da die Spritze am Reiniger hängend montiert wird, kann sie problemlos in ein Ultraschallbad gehängt werden. Erst mit Wasser, dann mit Lösemittel gereinigt, ergibt das eine perfektionierte Reinigung. Eine integrierte Bohrung kann eine Heizpatrone aufnehmen, so daß auch mit warmem Lösemittel gereinigt werden kann.

Schwieriger zu spülen sind Spritzen mit dem Kolben in der Nadel. In ihnen lagert sich Schmutz oft im Glaskörper und in den Stützrohren ab.

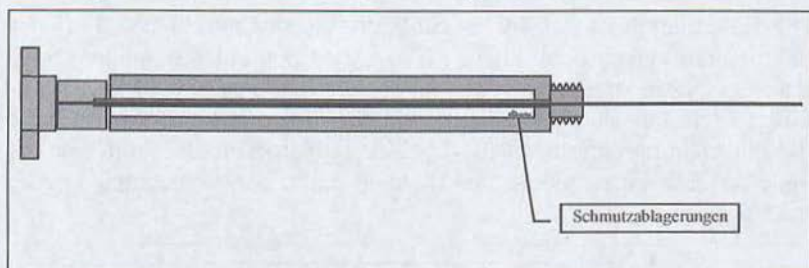


Abbildung 135: Schmutzablagerungen in einer Spritze mit Nadel dosierung.

Um diese Stellen zu spülen, muß die Spritze demontiert werden. Dazu wird zuerst die Einheit aus Kolben, Halteplatte und äußerem Stützrohr herausgezogen.

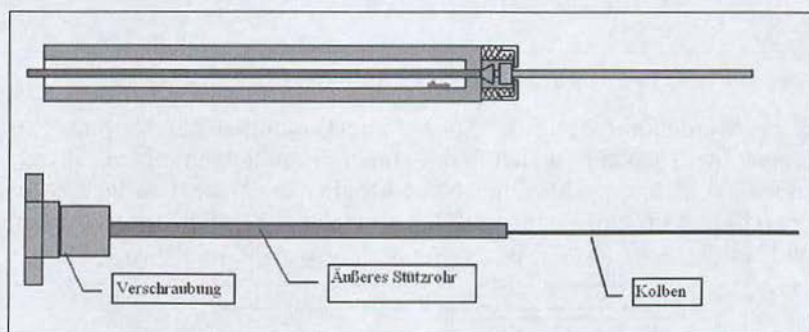


Abbildung 136: Demontage einer Spritze mit Nadel dosierung.

Nadel und inneres Stützrohr der Spritze können nun wie oben beschrieben gespült werden. Um Glaskörper und äußeres Stützrohr zu spülen, muß die Einheit aus Kolben, Halteplatte und äußerem Stützrohr weiter demontiert werden. Dazu wird die Verschraubung an der Halteplatte gelöst und der Kolben an seiner Befestigung aus dem äußeren Stützrohr herausgezogen.

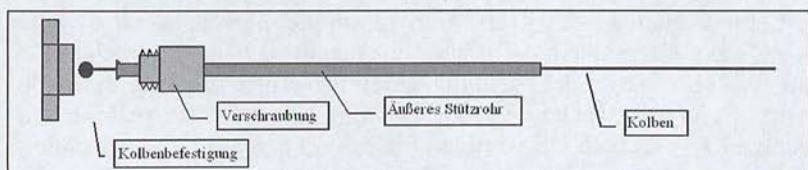


Abbildung 137: Demontage der Einheit aus Kolben, Halteplatte und äußerem Stützrohr.

Die Halteplatte und das äußere Stützrohr werden anschließend wieder miteinander verschraubt. Diese Einheit wird nun unter ständigem Spülen der Spritze wieder auf das innere Stützrohr geschoben. Das Lösemittel fließt nun durch die Nadel und das innere Stützrohr, kehrt dann die Flußrichtung um und fließt durch das äußere Stützrohr zum Vorderende des Glaskörpers und anschließend durch den Glaskörper wieder nach außen.

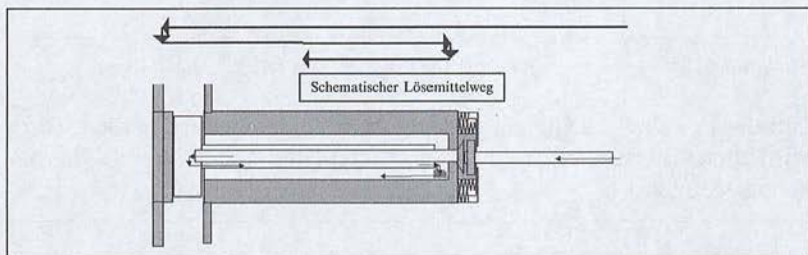


Abbildung 138: Lösemittelfluß beim Spülen einer Spritze mit Nadeldosierung.

Dabei werden alle Teile der Spritze von Lösemittel durchströmt. Der Kolben wird separat vorsichtig mit einem lösemittelgetränktem, fussel-freien Tuch abgewischt. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das äußere Stützrohr einzeln an ein Lösemittelvorratsgefäß anzuschließen und auf diese Weise die Spritze von hinten zu spülen.

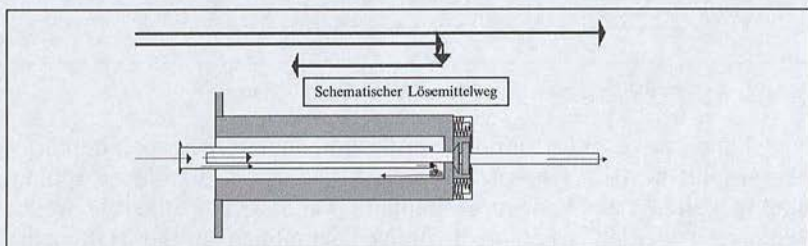


Abbildung 139: Alternativer Lösemittelfluß beim Spülen einer Spritze mit Nadeldosierung.

Diese Spülweise ist vor allem beim Spülen mit hochviskosen Spülmitteln besser geeignet, da hier die Strömungsrichtung nicht so oft umgekehrt wird. Die Ergebnisse sind ansonsten gleichwertig.

Injektionssepten

Bei Septen ist eines wichtig – sie müssen zuverlässig dichten! Darüber hinaus sollen sie die Injektortemperatur klaglos überstehen, möglichst lange halten und preisgünstig sein. Es ist gar nicht so einfach, diese Anforderungen gleichzeitig zu erfüllen.

Heutige Injektionssepten bestehen fast immer aus Silikon. Damit sie zuverlässig dichten, sollten sie weich sein. Das bedeutet jedoch, daß sie Weichmacher enthalten, Substanzen also, die in den meisten Detektoren registriert werden können. Wer glaubt, dieses Problem würde durch die Septumspülung gelöst, täuscht sich leider: Die Injektionsnadel reißt immer wieder Partikel aus dem Septum und verfrachtet sie in den Injektor. Dort setzen sie nicht nur unerwünschte Störstoffe frei, sondern absorbieren auch noch Probenbestandteile. Diese werden verspätet eluiert und wirken sich somit als Peak tailing aus. Hersteller färben gerne ihre Septen zur Kennzeichnung ein. Mit den Farbstoffen bringt man aber zusätzlich potentielle Störstoffe in das System. Da sollte man doch den Anblick von milchigweißem bis gelbem Silikon ertragen.

Septenlebensdauer

Die Lebensdauer eines Septums wird vom Material, vom Anpreßdruck, der Präzision beim Injizieren sowie von Art und Zustand der Injektionsnadel bestimmt. Als langjähriger Erfahrungswert aus unserer Praxis kann gelten: Bei der Verwendung eines automatischen Probengebers hält ein richtig montiertes Septum über 400 Injektionen dicht. Bei manueller Probenaufgabe hingegen hält das Septum nur etwa 15 Injektionen stand. Hier kann ein optimierter Septenhalter helfen. Bei seiner Verwendung muß das Septum erst nach 100 manuellen Injektionen ausgetauscht werden.

Anpreßdruck

Manche Leute handeln nach dem Motto „viel hilft viel“ und drehen die Septenmutter brutal zu. Sie tun damit ihrem Septum nichts gutes. Denn je höher der Druck auf dem Septum, desto schwerer kann dieses der Nadel ausweichen. Als Folge schneidet die Nadel Septenstücke aus und zerstört so das Septum schon nach wenigen Injektionen. Neben be-

schädigten Nadeln ist dies die häufigste Ursache für ein kurzes Septenleben. Dabei wird von den Herstellern von Gaschromatographen schon konstruktiv manches falsch gemacht. Ein Beispiel – und wie man es besser machen kann – soll hier geschildert werden:

Bei diesem Gaschromatographen wurden die Septen bereits nach 15–20 manuellen Injektionen so undicht, daß man ein deutliches Zischen durch austretendes Gas hörte. Eine kleine Veränderung an der Septummutter führte zu einer enorm erhöhten Lebensdauer. Die Septen mußten nun erst nach etwa 100 manuellen Injektionen ausgetauscht werden.

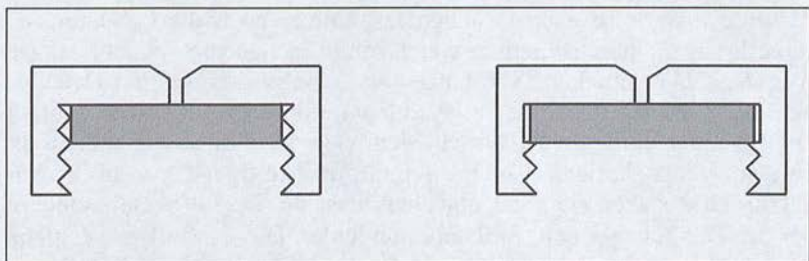


Abbildung 140: Septumhalter vor und nach der Änderung.

Durch das Gewinde wurde das Septum so stark zusammengedrückt, daß die Nadel schneiden mußte. Nach dem Ausdrehen der obersten Gewindegänge liegt das Septum nun überall an glatten Flächen. Die Belastung ist gleichmäßig und die Nadel kann das Silikon verdrängen, statt zu schneiden. Mit einem Autosampler und einer Nadel mit 90°-Anschliff hielten die Septen übrigens etwa 400 Injektionen lang dicht.

Die beste Lösung dieses Problems bestünde darin, die Septen konstant mit einer Feder zu belasten. Das gab es auch schon einmal auf dem Markt, war den meisten Herstellern aber wohl zu teuer. Zur Zeit sind uns zwei Injektortypen bekannt, die eine Blattfeder verwenden. Die Meinung verschiedener Nutzer über die technische Gestaltung ist aber eher zurückhaltend.

Der erste Autosampler wurde auch bei einem Spritzenhersteller konstruiert. Er kam jedoch nie auf den Markt, da man Einbrüche beim Verkauf von Spritzen fürchtete.

Fazit: Ein Septum sollte nur so stark unter Druck gesetzt werden, daß es gerade dicht hält. Jeder stärkere Druck verringert die Lebensdauer. (Siehe auch unter „eigene Septenproduktion“).

Nadeltyp

Nadeln für Injektionsspritzen gibt es in verschiedenen Formen. Für die Handinjektion wird am häufigsten die mit einem schrägen Anschliff von 12° verwendet, da sie sehr leicht durch das Septum schneidet. Gerade diese Spitze ist jedoch die am wenigsten geeignete. Durch den Anschliff schneidet sie schräg in das Septum ein und verbiegt dadurch die Nadel. Da man bei der nächsten Injektion fast nie dieselbe Stelle des Septums mit dem Anschliff in derselben Position trifft, schneidet die Nadel nun eine neue Bahn. Das hält das Septum nicht lange durch. Besser sind Nadeln mit 90° -Anschliff. Bei ihnen besteht aber die Gefahr, daß sie bei der ersten Injektion einen Zylinder aus dem Septum ausstanzen. Bei vorgebohrten Septen, die immer in Verbindung mit solchen Nadeln verwendet werden sollten, besteht diese Gefahr nicht. Am besten geeignet sind vorne abgerundete Nadeln in Kombination mit vorgebohrten Septen.

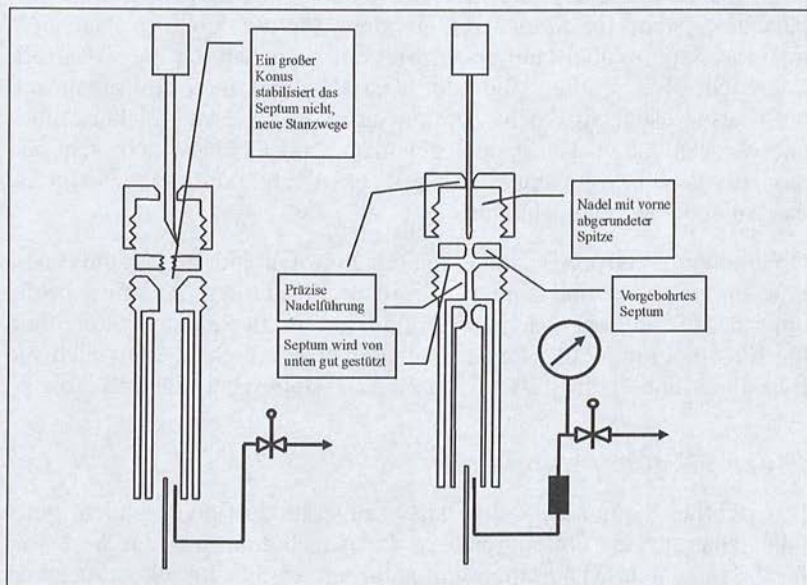


Abbildung 141: Voraussetzungen für ein langes Septenleben.

Treffergenauigkeit

Wichtig für die Septenlebensdauer ist, daß man das Septum immer an derselben Stelle trifft. Automatische Probengeber beherrschen das recht gut. Schwierig wird es jedoch bei Handinjektionen. Hier helfen Nadel-

führungen, die an der Septenmutter befestigt werden oder Bestandteil derselben sind. Ihr Innendurchmesser sollte möglichst nahe am Außendurchmesser der verwendeten Nadel liegen.

Mehrschichtsepten

Angeboten werden auch Septen aus mehrschichtigem Material. Normalerweise wird eine weiche Dichtschicht von härteren Stützsichten umgeben. Das härtere Material dichtet aber nicht so gut am Injektor, daher muß fester angezogen werden. Was das anrichtet, wurde weiter oben beschrieben. Bei hohen Injektortemperaturen können sie Vorteile bieten – die harten Schichten werden weich! Das muß aber in jedem Einzelfall überprüft werden.

PTFE-beschichtete Septen

PTFE-beschichtete Septen sollen stabiler sein und das gaschromatographische System vor Störstoffen aus dem Septum schützen. Nachdem man das Septum aber zum ersten Mal durchstoßen hat, liegt das Silikon wieder frei. Zudem sind heute fast alle Injektoren mit Septenspülung ausgerüstet. Aus dem Septum ausgasendes Material kann üblicherweise nicht in das System gelangen. Die PTFE-Schicht schränkt das Ausströmen von Septumpartikeln etwas ein. Verhindern kann sie das Ausschneiden jedoch nicht.

Ob ein Septum ausgaset, kann man einfach testen, indem man die Basislinie einmal ohne und einmal mit einer Scheibe aus Aluminiumfolie unter dem Septum beobachtet. Bei Injektoren mit Septumspülung muß hierfür der Purge-Ausgang verschlossen werden. Stabilisiert sich die Basislinie schnell, dann ist es ausgasendes Material aus dem Silikon.

Eigene Septenproduktion

Das richtige Septum für seine Analysengeräte zu finden, gleicht einer Glaubensfrage. Zu umfangreich ist das Angebot an farbigen Werkstoffen, Mehrschicht-Materialien und natürlich Werbeaktivitäten einzelner Anbieter.

Jahrelange ausgezeichnete Erfahrungen hat einer der Autoren mit einer vor 2 Jahrzehnten direkt vom Silikonmatten-Produzenten Fa. Verneret gekauften transparenten Silikonmatte (4 mm dick) gemacht. Dieses Material war beim Einsatz mit dem automatischen Probengeber bis zu 400 (!) Injektionen dicht, Geisterpeaks wurden auch nicht bei sehr ho-

hen Temperaturen beobachtet – und als Matte waren stets alle notwendigen Septenabmessungen auf Lager. Zur Septen-Produktion wurden nur einige dünnwandige Edelstahl-Rohre angeschliffen und mit einem Handgriff versehen. Die Abmessungen unterschieden sich geringfügig von den unter dem Begriff Korkbohrer bekannten Messingrohren. Diese geänderten Maße waren notwendig, um beim Ausstanzen die korrekten Septenmaße zu erhalten. Bei dem geringen Septenverbrauch – bedingt durch die automatischen Probengeber – fiel weder die notwendige Arbeitszeit noch der Materialpreis mit ca. DM 0,10/Septum ins Gewicht.

Viel wichtiger als bunte Werkstoffe scheinen den Autoren die richtige Septenhalterung zu sein (siehe auch „Injektionssepten“) und der möglichst geringe Druck beim Einbau. Eventuell ausgasende Probenrückstände von der Dosiernadel sind mit der Septenspülung ohnehin leichter zu entfernen.

Bezugsquelle: Septenbohrer Fa. SL Products, Silikonmatte nur sehr wenige Zubehör-Händler

Septen präzise zylindrisch bohren

Septen können meistens nur durchstanzt werden. Die dadurch erzeugten Löcher sind ziemlich unpräzise, da das Septenmaterial während des Stanzens zusammengepreßt wird.

Sie können aber präzise mit einer Bohrmaschine durchbohrt werden, wenn man sie vorher in Flüssigstickstoff einfriert. Die thermische Masse des Septums ist jedoch so klein, daß es sich zu schnell wieder erwärmt. Dagegen hilft die unten abgebildete Messinghalterung.

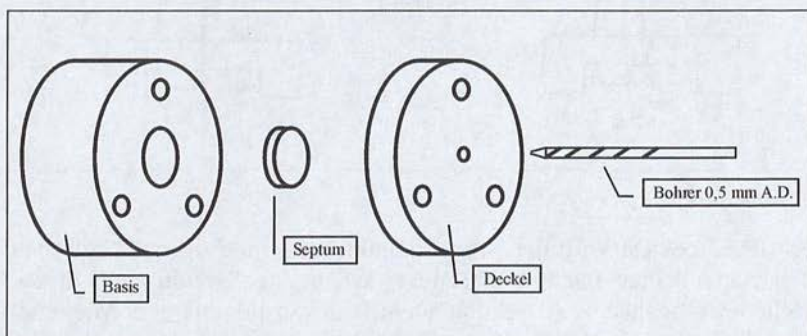


Abbildung 142: Werkzeug zum Bohren von Septen.

Das Septum wird in der Vertiefung der Basis mit dem Deckel verschraubt und anschließend zusammen in Flüssigstickstoff eingefroren. Die thermische Masse ist nun so groß, daß das ganze Werkzeug eingespannt und das Septum durchbohrt werden kann. Man braucht sich nicht zu beeilen. Bis das Werkzeug wieder so warm ist, daß nicht mehr gebohrt werden kann, dauert es eine ganze Weile.

Bezugsquelle: Fa. SL-Products

Ein einfacher Septenlecktester

Septenlecks werden oft erst bemerkt, wenn es zischt. Eine einfache Lecktestmethode beruht auf einem Manometer mit einer daran angeschlossenen Nadel von einer Dosierspritze, Durchmesser 0,64 mm, die durch einen Silikonstopfen gesteckt wird.

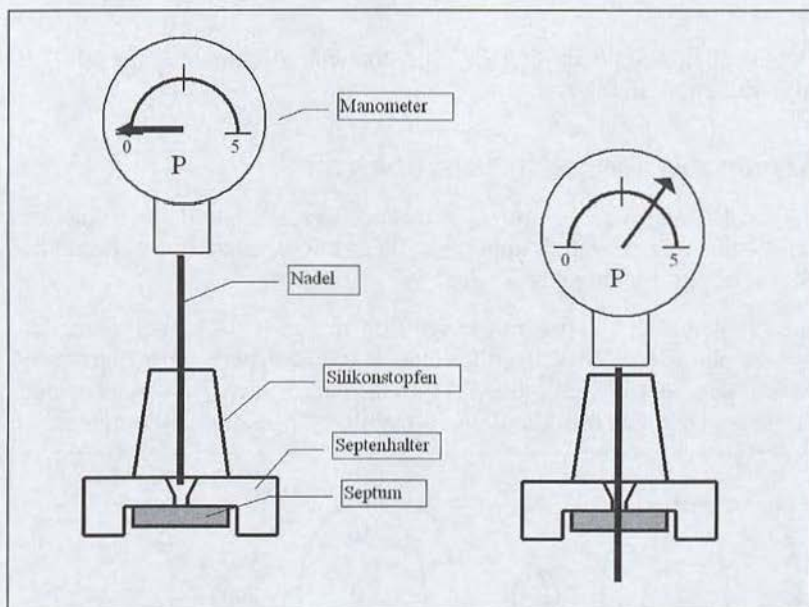


Abbildung 143: Septenlecktest.

Für den Lecktest wird der Silikonstopfen mit eingezogener Nadel auf den Septenhalter flach aufgedrückt. Wenn das Septum undicht ist, sollte nach höchstens 30 Sekunden ein Druckanstieg bei dem Manometer erkennbar sein. Wenn man mit der Nadel das Septum durchsticht, kann man zusätzlich den Injektordruck messen.

Graphitdichtungen selbstgemacht

Seitdem vor 20 Jahren am Institut erste Erfahrungen mit Graphitfolie als Dichtungsmaterial gemacht wurden, sind eine Vielzahl technischer Lösungen mit Graphit entwickelt worden. Das liegt nicht nur daran, daß Graphitfolie sehr preiswert als Rollenware – 500 mm · 0,2 mm – bezogen werden kann (Knipper), sondern auch, weil Graphit problemlos bis 400 °C in Luft eingesetzt werden kann. Alle bisherigen Probleme mit der ungenügenden thermischen Beständigkeit und der aufwendigen Fertigung von Kunststoffscheiben und -ringen entfielen nun. Im einfachsten Fall wird die Graphitfolie mit der Schere, einem Kreisschneider oder einem Korkbohrer-Set zugeschnitten und als Dichtring verwendet. Für die präzisere Serienfertigung von Graphitkonen für Rohrverbindungen, z. B. Swagelok, wurde ein Werkzeugsatz angefertigt. Dieser Satz umfaßt konische Dichtkegel für Rohraußendurchmesser von 1,6 bis 12 mm. Der Zeitbedarf für die Fertigung einer Dichtung beträgt etwa 20 Sekunden.

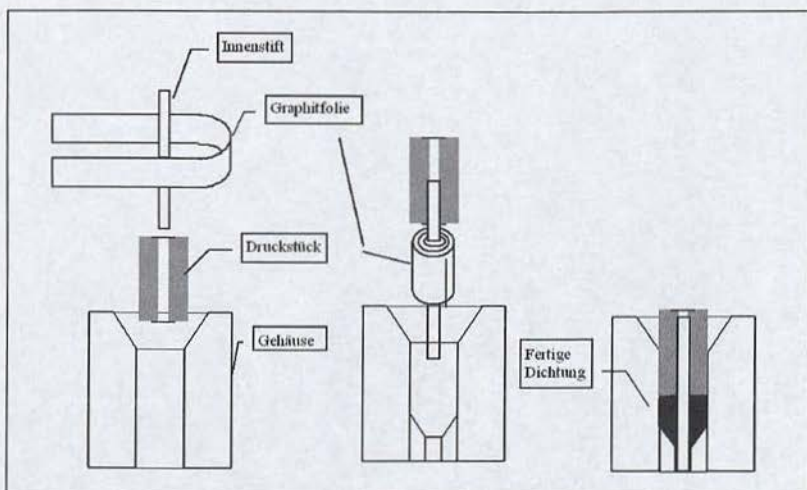


Abbildung 144: Selbstgefertigte Graphitdichtungen.

Das Einsatzstück formt den Konus, das Gehäuse bestimmt den Außendurchmesser der Dichtung, der Innenstift den Innendurchmesser. Ein Streifen Graphitfolie wird um den Innenstift gewickelt, der Innenstift mit dem darumgewickelten Graphit in das Gehäuse mit dem Einsatzstück gesetzt, das Druckstück darübergeschoben und das Graphit mit einem Hammerschlag auf das Druckstück verdichtet.

Die auf diese Weise hergestellten Dichtungen bestehen aus Reingraphit. Im Handel befinden sich auch Bänder aus geflochtenen Graphitfasern. Sie sind einfacher zu verarbeiten. Diese Graphitbänder sind jedoch mit Kunststoff beschichtet. Daher ist die Maximaltemperatur von daraus hergestellten Dichtungen der Kunststoffbeschichtung entsprechend niedriger. Diese Dichtungen werden zum Beispiel im Injektor zur temperaturfesten Abdichtung der Glasvorsäule eingesetzt. Wenn eine Swagelok-Verschraubung mit Graphit gedichtet werden soll, wird ausnahmsweise – und nur in diesem Fall – das Backferrule der Verschraubung mit der planen Seite auf das Graphit gelegt. Nun wird die Graphitdichtung nicht mehr so stark ausgeweitet, sondern mehr gescho-
ben.

Da die Fertigung solcher Dichtungen so schnell und preisgünstig erfolgen kann, werden im Institut auch Ventilstopfbuchsen auf diese Weise hergestellt. Dies erlaubt den Einsatz der Ventile bis 400 °C.

Bezugsquelle: Knipper

Kapitel 14 – Tips, Tricks und Werkzeuge

Konstruktive Tips zu Heizblöcken

Wenn man einen Heizblock selbst anfertigen läßt, sollte man niemals ein Sackloch für die Heizpatrone vorsehen. Denn man kann zwar die Heizpatrone noch hineinschieben, bekommt sie aber durch den entstehenden Unterdruck nicht mehr heraus. Wenigstens ein Luftloch muß im Boden sein.

Wenn der Platz es zuläßt, sollte eine andere Konstruktion vorgesehen werden – die Heizpatrone wird von 2 Halbschalen ohne Luftspalt gehalten. Jetzt kann die Heizpatrone, selbst wenn sie festfrißt, immer noch entfernt werden.

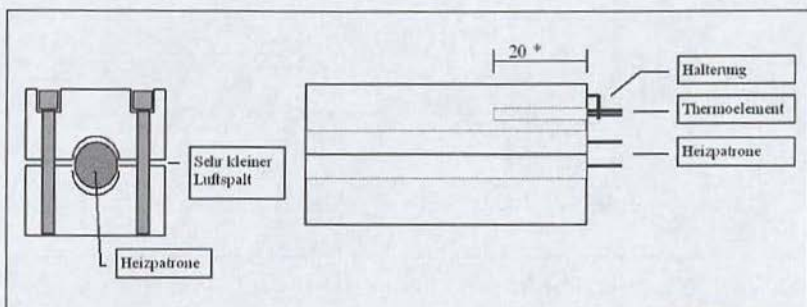


Abbildung 145: Ein Heizblock aus zwei Teilen verhindert zuverlässig das Festfrieren der Heizpatrone im Block. Das Thermoelement muß gesichert werden.

Extrem wichtig für die Sicherheit vor Laborbränden ist die sichere Verlegung der Anschlußleitungen von Heizpatronen. Die temperaturbeständige Isolierung dieser Leitungen ist anfällig gegen Durchscheuern

und Ermüdungsbruch durch häufiges Bewegen. Um Rotglut bei der Beheizung zu verhindern, muß das Thermoelement gegen Herausrutschen gesichert werden. Die Bohrungstiefe für das Thermoelement sollte mindestens das 20fache des Außendurchmessers des Elements betragen, damit der Regler keine verfälschten Werte erhält. Im Falle eines Mantelthermoelements von 1 mm Außendurchmesser muß die Bohrung also mindestens 20 mm tief sein.

Was ist bei dem Einbau von Heizpatronen zu beachten?

In einem Gaschromatographen und seinen Anbauteilen wie Injektoren und Detektoren sind etliche Heizpatronen verbaut. Früher oder später müssen sie ausgetauscht werden. Dabei sollte man einige Hinweise beachten, um nicht eines Tages Überraschungen in Form von festgefressenen Heizpatronen erleben zu müssen.

Versuchen Sie nicht, die Heizpatrone an den Stromkabeln herauszuziehen. Sie sollte mit einem passenden Dorn von der anderen Seite der Bohrung herausgedrückt werden. Ein schlecht passender Dorn kann die Patrone aufweiten und somit fest in der Bohrung verkeilen. Erweitern Sie lieber zuvor die Bohrung und verwenden dann bei einer Reparatur einen passenden Dorn.

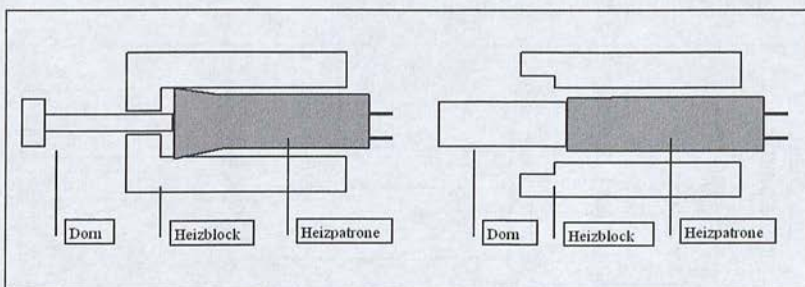


Abbildung 146: Links: Durch einen zu dünnen Dorn wird die Heizpatrone in der Bohrung verkeilt. Rechts: Nach dem Aufweiten der Bohrung kann ein passender Dorn verwendet werden.

Entscheidend für den Wärmeübergang ist die gute Oberflächenqualität der Heizpatrone und der Bohrung. Der exakte Durchmesser spielt eine kleinere Rolle. Inspizieren Sie daher die Oberfläche von Bohrung und Heizpatrone genau auf Riefen. Die Heizpatrone kann mit Polierleinen

nachgearbeitet werden, die Bohrung mit passenden Reibahlen. Diese können im Werkzeughandel oder bei HS bezogen werden. Eine solche Nachbearbeitung ist weniger aufwendig als das Entfernen einer festgefressenen Heizpatrone. Die Heizpatrone muß mit Korrosionsschutzpaste eingesetzt werden. Solche Paste ist für den Temperaturbereich von -180°C bis 1200°C bei HS für etwa 20 DM erhältlich. Sie ist jedoch nicht geeignet, die oben beschriebenen Oberflächenfehler zu korrigieren. Nützlich ist auch ein Rechenschieber für einfache Heizleistungsrechnungen von HS.

Halbe Spannung heizt auch

Die deutschen Hersteller von Heizpatronen haben in ihrem Lieferprogramm nicht nur metrische Abmessungen, wie 6,5, 8 und 10 mm Außendurchmesser, sondern auch die zölligen Maße wie $\frac{1}{4}$ Zoll (6,35 mm) und $\frac{3}{8}$ Zoll (9,53 mm). Allerdings sind diese für eine Versorgungsspannung von 230 Volt konstruiert.

Bei älteren amerikanischen Geräten ist die innere Spannungsversorgung jedoch auf die amerikanische Netzspannung von 115 Volt ausgelegt. Auch die Heizpatronen werden mit dieser Spannung versorgt. Ersatzteile einfliegen zu lassen ist teuer, vor allem wenn die Vertriebsfirma das alte Modell nicht mehr kennen will.

Man kann jedoch auch Heizpatronen für 230 Volt Versorgungsspannung einsetzen, wenn man die physikalischen Gesetzmäßigkeiten berücksichtigt. Halbiert man bei einem Verbraucher die Versorgungsspannung, fällt nach dem Ohmschen Gesetz die Leistung auf ein Viertel des Ursprungswerts. In einem Beispiel ausgedrückt bedeutet das: Wenn man eine Heizpatrone mit 115 Volt und 100 Watt Leistung durch eine mit 230 Volt ersetzen will, dann muß die Nennleistung dieser Heizpatrone 400 Watt betragen.

Bezugsquelle: HS Stegmeier

Flächenheizung

Will man bei analytischen Geräten kleine bis mittlere Heizleistungen auf eine Fläche übertragen, zum Beispiel beim Thermostatisieren von Proben, muß nicht unbedingt ein Heizblock für Heizpatronen gefertigt werden. Mit sehr geringem Aufwand lassen sich Flächenheizungen mit

selbstklebenden Heizfolien (Minco) herstellen. Diese Heizfolien können auch auf gekrümmte Oberflächen aufgebracht werden.

Heizfolien sind dünne, flexible Folien mit Heizbahnen zwischen einer Trägerfolie und einer Deckfolie. Die Temperatursensoren sind ebenfalls in die Folie einlaminert. Sie zeichnen sich durch geringes Gewicht, eine vielfältige Formgebung und gute Regelbarkeit aus. Die Isoliermaterialien sind für bestimmte Temperaturbereiche ausgelegt. Kapton ist im Bereich von -200 bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ einsetzbar, Silikon von -60 bis $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Mica von -150 bis $590\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine ganze Reihe von Anwendungen lassen sich schon mit Folienheizungen aus dem Standardprogramm verwirklichen. Für kompliziertere Formgebungen sind jederzeit Sonderanfertigungen möglich.

Bezugsquelle: Telemeter

Beheizung für dünne Probenleitungen

Wenn der Versuchsreaktor groß genug ist, stört die Entnahme einer Probenmenge von wenigen Millilitern die Reaktion nicht. Hat man jedoch einen kleinen Versuchsreaktor mit sehr teuren Reagenzien, zählt jedes Milligramm und die häufige Probenahme darf auch die Reaktion nicht stören. Dementsprechend muß man für die Online-Analytik auch sehr kleinvolumige Kapillarrohre einsetzen. Das Problem beginnt jedoch hier, wenn die Beheizung Temperaturen ab $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ erfordert. Sogenannte Standardheizschläuche mit 4 mm Innendurchmesser passen einfach nicht dazu. Daher haben wir im Institut für spezielle Anwendungen und für die Transferkapillare bei der Vorverdampfungskammer eine andere Methode entwickelt.

Entweder wir verwenden bei niedrigen Temperaturen Metallschlauch mit ca. 3 mm Innendurchmesser, auch Panzerschlauch genannt, aus der Elektrotechnik. Dieser besteht aus verzinktem Stahl und kann bis ca. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ Dauertemperatur verwendet werden. Für höhere Temperaturen ist verzinkter Stahl absolut ungeeignet! Parallel zum Metallschlauch legen wir Heizkordel in der notwendigen Länge und isolieren die Teile. Dieser beheizte Schlauch kann dann über jede Metallkapillare geschoben werden. Da der Platz knapp ist, sollte die Probenkapillare mit entfernbaren Graphitdichtungen angeschlossen werden. Auf der Probenleitung verbleibende Metaldichtungen sind zu groß, um durch das Schutzrohr zu passen.

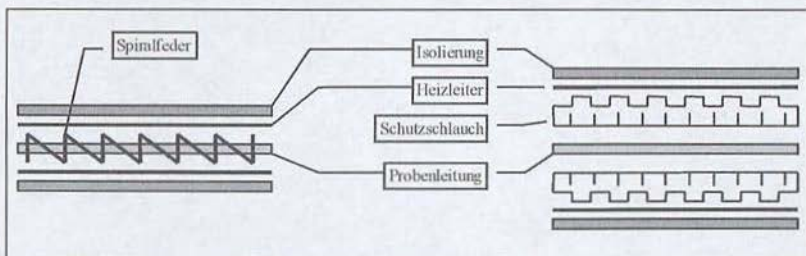


Abbildung 147: Aufbau einer beheizten Probenleitung.

Bei Temperaturen über 200 bis ca. 400 °C muß ein anderer Weg beschritten werden, denn es gibt keinen Schutzschlauch aus Edelstahl mit so geringem Innendurchmesser. Wir verwenden deshalb Endlos-Spiralfedern aus Edelstahl, die bei jedem Federhersteller in allen denkbaren Abmessungen sehr preiswert zu haben sind. Auch diese Spiralfeder wird außen mit Heizleiter belegt und isoliert. Lange Heizschläuche mit Innendurchmessern von 2 mm für Kapillarrohre von 1,6 mm Außendurchmesser sind somit problemlos anzufertigen.

Generell sollte jedoch bei diesen Heizschläuchen ein 42-Volt-Trafo für die Heizung vorgesehen werden. Das erleichtert den elektrisch zuverlässigen Aufbau, vollständig gekapselte Trafoausführungen können beim Elektronikfachhandel bezogen werden. Bis jetzt hat erst ein Hersteller von Heizschläuchen diese Technik der Kapillarbeheizungen in sein Lieferprogramm aufgenommen.

Bezugsquelle: Horst

Der Kühlfalle auf den Zahn gefühlt

Eine Kühlfalle soll die Analyten effektiv ausfrieren. Dazu muß sie lang, dünn und kalt sein. In der Gaschromatographie wird sie hauptsächlich verwendet, um Analyten vor der Trennung auf einem kurzen Säulenstück so zu fokussieren, damit möglichst schmale Peaks den Detektor erreichen.

Wie effektiv eine solche Kühlfalle funktioniert, läßt sich recht einfach testen. Wenn man eine gute Dosierspritze mit einer reproduzierbaren Probenaufgabe verwendet, muß bei 2–3maliger Injektion mit Fokussierung der Analyten auch die 2–3fache Peakfläche wie bei einmaliger Injektion herauskommen. Dieser Test ist einfach, aber hart. Viele Kühlfallen bestehen ihn nicht.

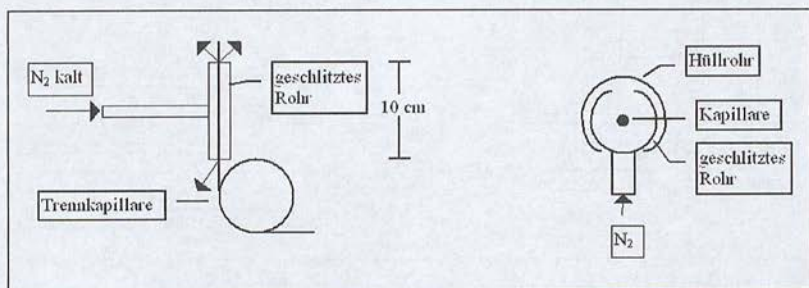


Abbildung 148: Einfache, aber wirksame Kühlfalle zur Fokussierung von Analyten. Durch das geschlitzte Rohr kann die Kapillare leicht eingelegt werden. Das darübergeschobene, ebenfalls geschlitzte Hüllrohr verhindert das Entweichen von Kühlmittel durch den Schlitz.

Als Kühlfallen ohne Kühlmittelbedarf können auch Peltier-Elemente eingesetzt werden (siehe Kapitel „Kompressorlose Kälte“). Ein Hersteller von Gaschromatographen verbaut solche Elemente als Kühlfallen in seinen Gaschromatographen (siehe „Sekunden-Chromatographie“).

Kompressorlose Kälte

Fast jeder kennt den Schulversuch, bei dem man aus zwei Drähten aus unterschiedlichem Material durch Erhitzen eine elektrische Spannung erzeugen kann. Jedes Thermoelement funktioniert auf diese Weise. Weniger bekannt ist der umgekehrte Effekt: Durch Anlegen einer Spannung erwärmt sich die eine Verbindungsstelle während sich die andere abkühlt. Dieser Peltier-Effekt hat jedoch eine beträchtliche wirtschaftliche Bedeutung. Durch Zusammenschaltung einer hohen Zahl solcher Verbindungsstellen kann man elektrische Energie direkt in Kälte umsetzen. Mechanische Bauteile, wie Kompressoren, sind nicht nötig. Nur für die erwärmte Seite sind ein Kühlkörper und ein Ventilator nötig, um die entstehende Wärme möglichst schnell wieder abzuführen. Ein Wärmetau würde zu einem schlechten Wirkungsgrad führen.

Durch kaskadenartiges Kombinieren mehrerer Peltier-Elemente können Temperaturdifferenzen von bis zu 70 K erreicht werden. Mögliche Anwendungen sind transportable Kühlboxen, gekühlte Arbeitsflächen, Probenflaschenkühler, Tieftemperatur-GC und alle sonstigen Kühlzwecke.

Bezugsquelle: Telemeter

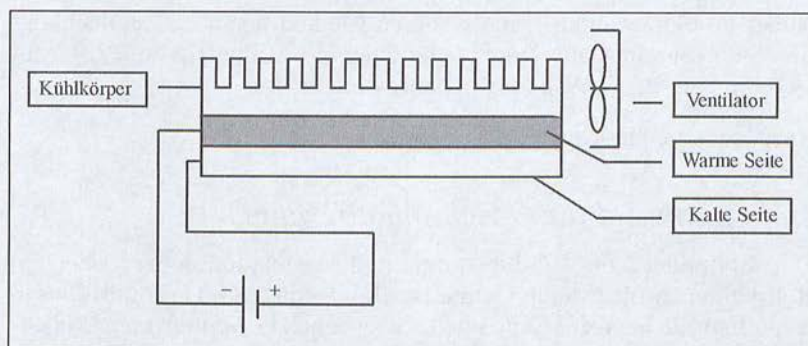


Abbildung 149: Prinzipsdarstellung eines Peltier-Elements zur Erzeugung von Kälte.

Kühlen mit Preßluft

Daß man mit Preßluft Kühlttemperaturen unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichen kann, dürfte weitgehend unbekannt sein. Es gibt jedoch einfache und preiswerte Preßluft-Kühlgeräte insbesondere für den Einsatz in der Metallverarbeitung und der Elektronik. Das Prinzip besteht in der Anwendung des sog. Wirbelrohrprinzips (Vortex-Effekts), wobei sich aus einem Druckluftstrahl beim Umströmen eines Hindernisses Wirbel ablösen und Zonen hoher und niedriger Temperatur ausbilden. Durch konstruktive Anordnungen werden diese Zonen voneinander getrennt, so daß ein separater Kaltluftstrom nutzbar wird.

Nach Erfahrungen von Prof. Dr. Engewald, Universität Leipzig, sind diese einfachen Kühlgeräte auch hervorragend für den Einsatz in bzw. an wissenschaftlichen Geräten geeignet, wenn im Labor Preßluft (max. 6 bar) billig zur Verfügung steht. Für die Gaschromatographie bieten sich folgende Vorteile:

- Bei Raumtemperaturen von ca. $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (im Sommer in den GC-Laboratorien oft der Fall) können Starttemperaturen von $20\text{--}25\text{ }^{\circ}\text{C}$ realisiert werden.
- Die Abkühlzeit nach einem Temperaturprogramm kann in der letzten Phase (ab etwa $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abwärts) verkürzt werden.

Es muß aber nicht der gesamte Säulenofen gekühlt werden. Es kann auch der Säulenanfang gekühlt werden, wenn die erste Windung durch ein Rohr geführt wird. Ebenso lassen sich Probenahmeröhrchen bei der adsorptiven Anreicherung flüchtiger organischer Verbindungen kühlen.

Außer Preßluft werden keine weiteren Medien benötigt. Zur Kühlung des Säulenthmostaten muß lediglich eine Öffnung von 1,5–2 cm Durchmesser in die Wandung gebohrt werden.

Bezugsquelle: Fa. Kager

Isoliermaterial für Gaschromatographen

Die Isolierung von GC-Injektoren und -Detektoren oder beheizten Rohrleitungen für externe Geräte ist oft ungenügend. Dazu müssen gelegentlich auch eigene Anbauteile wie beheizte Ventile und Proben-schleifen isoliert werden. Daher stellt sich die Frage nach einem gesundheitlich unbedenklichen, nicht lungengängigen Isoliermaterial. Unbedingt abzuraten ist dabei von den im Hausbau verwendeten Glas-wollematerialien.

Für die in Laborgeräten eingesetzten Isoliermatten gelten bei verantwortungsbewußten Herstellern strenge Anforderungen. Sie dürfen weder beim erhitzen Material ausgasen noch bei mechanischer Belastung Mikrofasern abgeben. Außerdem benötigen sie eine hohe thermische Stabilität.

Ein Beispiel ist die unter dem Namen ecoMat (Schuller) angebotene Dämmstoffmatte. Sie ist aus Textilglasfasern ohne Bindemittel, lediglich durch mechanische Verfestigung hergestellt und physiologisch völlig unbedenklich. Sie kann, je nach Ausführung, bis 500 °C beziehungsweise bis 1000 °C eingesetzt werden.

Die Herstellerfirma ist es jedoch gewöhnt, dieses Material rollenweise zu verkaufen, in Mengen also, für die kein Labor eine Verwendungsmöglichkeit hat. Kleinere Mengen können bei Herstellern von Begleitheizungen bezogen werden. Die Firma Horst bietet außer diesem Material auch beheizte Probenleitungen und Speziallösungen nach Maß an.

Bezugsquelle: Horst

Ausgenutzte Kerbwirkung

Sieht man sich die perfekt glatten Enden von Metallkapillaren der kommerziellen Anbieter an, so ist es klar, daß diese maschinell bearbeitet wurden. Für eigene Zwecke benötigt man aber oft kurze Stücke, z. B. zur Anfertigung von Probeschleifen. Wenn diese ein definiertes Volumen haben sollen, müssen die Enden absolut glatt und möglichst rie-

riefenfrei sein. Glatt, damit sie gut in der Verschraubung anliegen, riefenfrei, damit die Dichtungen, egal ob aus Metall oder Graphit, glatt anliegen können und nicht selbst Riefen erhalten.

Für Kapillarrohre mit einem Außendurchmesser bis etwa 1,6 mm gibt es einen Trick zur Erzeugung glatter Schnitte. Man ritzt die Kapillare an der geplanten Schnittstelle mit einem Teppichmesser oder einer Rasierklinge sichtbar an. Das Rohr wird auf beiden Seiten der Ritzung mit zwei kleinen, riefenfreien Zangen gehalten und etwa 20–30mal leicht hin- und hergebogen bis sie an der Ritzung abbricht. Schon dieser Schnitt ist fast verformungsfrei. Die Maschinenbauer nennen diesen Effekt Kerbwirkung. Wichtig ist es, das Rohr nur wenig, aber oft zu biegen.

Für ein perfektes Finish wird das Ende mit einem Siliciumcarbid-Schleifstein kleinster Körnung glattgeschliffen und der Grat innen im Rohr mit einer konischen Reibahle entfernt. Die Ergebnisse sind genauso gut wie die Schnitte der Hersteller, und die Prozedur dauert nicht länger als 5 Minuten.

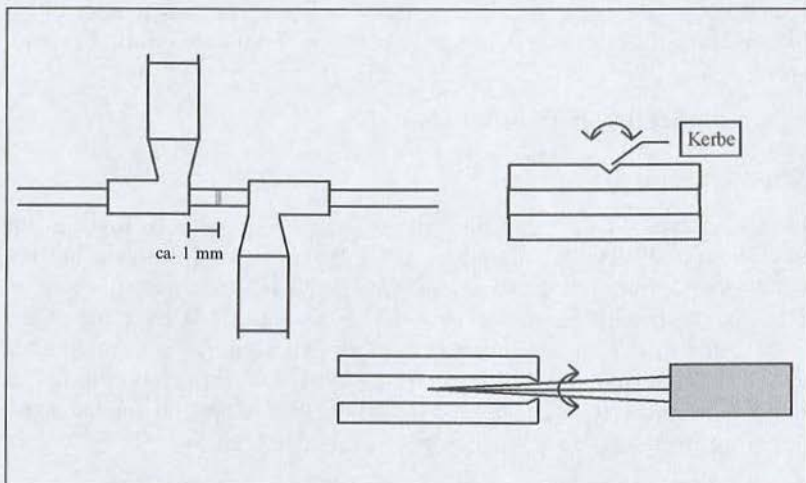


Abbildung 150: Schematische Darstellung des Abschneidens von Kapillarrohr durch Kerben und Biegen. Rechts unten: Entgraten mit einer konischen Reibahle (verfügbar ab 0,05 mm).

Bezugsquelle: Zangen und Schleifstein bei Hommel, Reibahlen bei den GC-Zubehörlieferanten CS oder AZ und anderen.

Schneidzange für Metallkapillaren

Einige Lieferanten von HPLC-Zubehör bieten auch eine Kapillar-Schneidzange für HPLC-Leitungen an. Diese quetschen jedoch dünnwandige Kapillaren ziemlich stark zusammen. Für normale Gasleitungen mit Außendurchmessern von 1,6–2 mm ist – solange die Zange noch neue Schneiden hat – nur eine leichte Deformation zu erkennen, die nicht weiter stört. Bei dünneren Kapillaren oder wenn Totvolumen verhindert werden muß, ist eine Nachbearbeitung mit Reibahlen nach oben geschilderten Vorgang unerlässlich!

Kleine Tips in geraffter Form

Markierungen für Glasgeräte

Für die Serienanalytik kann es durchaus sinnvoll sein, sich spezielle Glasgeräte anfertigen zu lassen. Oder aber vorhandene für eine bestimmte Analyse zu kennzeichnen, Namen oder Kalibrierstreifen anzubringen. Diese Markierungen sollten dauerhaft, chemikalien- und hitze-resistent sein. Dazu gibt es Folien mit Keramikfarben. Sie werden einfach auf das Glas aufgebracht und über Nacht im Temperofen des Glasbläfers eingebrannt. Sie können bei Albert Transfertechnik bezogen werden.

Bezugsquelle: Albert Transfertechnik

Sensoren für den Eigenbau

Drucksensoren und bereits kalibrierte Durchflusssensoren, für die nur noch eine stabilisierte Spannungsquelle benötigt wird, können bei RS Components bezogen werden. Sie sind auch in Gaschromatographen eines bekannten Herstellers eingesetzt. Sensoren für Wasserstoff, Sauerstoff und eine Vielzahl anderer Komponenten gibt es als elektrochemische Zellen für etwa 100,- pro Stück bei Unitronic. Man muß lediglich noch eine Digitalanzeige anschließen, die Meßzelle liefert einen der Konzentration des Meßgases proportionalen Strom.

Bezugsquelle: Unitronic

Polieren von Elektroden

Kollektorelektroden, Düsen und andere Bauteile von Detektoren verschmutzen mit der Zeit und liefern dann ein kleineres Signal. Bürsten sind meist zu schwach, um den festsitzenden Schmutz – Ruß, Metall-

oxide und Quarz – zu entfernen. Schleifstaub ist unhandlich und schwer wieder von den Oberflächen zu entfernen. Gewöhnliches Schleifpapier ist geeignet, verliert aber während des Schleifens viele Schleifpartikel und läßt sich schlecht zur Reinigung der Innenfläche von Kollektoren zusammenrollen. Sehr gut geeignet ist Läppfolie aus der Faseroptik (RS Components). Die Schleifpartikel sind in eine Kunststoffolie eingebettet und fallen daher nicht ab. Die Folie nimmt zudem einen Großteil des Abriebs von dem zu reinigenden Teil auf. Sie läßt sich gut zusammenrollen. Die gröbste Läppfolie (30 µm) ist am besten geeignet.

Bezugsquelle: RS Components

Buch vom Kleber

Statt zu schrauben wird geklebt – Schiffbauer, Flugzeugkonstrukteure und Autoproduzenten machen es vor und jedes Zahnrad hält zuverlässig auf seiner Welle, wenn es geklebt wurde. Wie die verschiedenen Kleber funktionieren und eingesetzt werden, wird in dem Buch Loctite Worldwide Design Handbook geschildert (ISBN 0-9645590-1-3, deutsche Ausgabe). Es hat 460 Seiten, und ist mit DM 25,- fast geschenkt.

Bezugsquelle: Loctite

Steuern, Regeln, Automatisieren

Viele Gaschromatographen sind für eine Automatisierung, beispielsweise von Ventilen bei Probenahmevergängen, nur eingeschränkt ausgerüstet. Um sie in eine automatisierte Umgebung einzubinden, gibt es mehrere Möglichkeiten, von denen hier nur zwei erwähnt werden sollen.

Von Siemens gibt es eine Kleinststeuerung namens Logo!, die für einfache Automatisierungen hervorragend geeignet ist. Sie kann direkt an das Stromnetz angeschlossen und über ein eingebautes Display programmiert und bedient werden. In der einfachsten Ausführung können 6 Eingänge und 4 Ausgänge zeit- oder ereignisgesteuert miteinander verknüpft werden.

Versionen mit mehr Ein- und Ausgängen sind ebenfalls verfügbar. Sie sind einfach zu bedienen. Die Preise reichen von etwa DM 200,- bis DM 400,- je nach Funktionsumfang. Eine Demonstrationssoftware ist kostenlos (<http://www.aut.siemens.de>) zu erhalten.

Bezugsquelle: RS Components

Ein Mikrocontroller mit 16 frei programmierbaren Ein/Ausgängen, 8 A/D-Wandlereingängen und 2 D/A-Wandlerausgängen ist die C-Control von Conrad electronic. Durch die 8-Bit-Wandler ist sie auch für einfache Meß- und Regelaufgaben einsetzbar. Für unter DM 200,- wird allerdings nur der Controller selbst geliefert, mit Stromversorgung und sonstiger Peripherie muß man sie selbst ausstatten. Sie kann unter DOS oder graphisch programmiert werden. Die erforderliche Software ist im Preis enthalten.

Bezugsquelle: Conrad electronic

Heizen auf engem Raum

Hohe Heizleistungen auf begrenztem Raum zu erzeugen, ist nicht einfach. Spezialisten für solche Fälle sind die Leute von Philips Thermocoax. Sie liefern Mantelheizleiter, das sind Widerstandsdrähte mit Isolierung und Edelstahlmantel, mit Außendurchmessern zwischen 0,5 und 4 mm. Sie können in sehr engen Radien gewickelt werden. Besonders interessant für hohe Heizleistungen sind die Heizleiter mit kalten Enden. Hier ist in demselben Schutzrohr erst eine Leitung mit geringem Widerstand, dann der Heizdraht und schließlich eine weitere Leitung mit geringem Widerstand angeordnet. Sie erlauben es, den beheizten Teil genau auf engstem Raum unterzubringen, während die Anschlußenden ungeheizt bleiben. Bei diesen hohen Leistungen ist ein guter Wärmekontakt zum zu beheizenden Teil unerlässlich. Die einfachste und preisgünstigste Methode ist das Aufbringen des Heizleiters mit Metallspray. Der Heizleiter wird auf das zu beheizende Teil aufgewickelt und mit der Spraydose wie mit einem Lack besprüht. Aluminiumspray mit 99,5 % Aluminiumanteil kann bis zu einer Temperatur von 550 °C eingesetzt werden. Mantelthermoelemente sind ebenfalls bei Thermocoax zu beziehen.

Bezugsquelle: Mantelheizleiter, Mantelthermoelemente: Phillips Thermocoax. Aluminiumspray: RS Components, Westfalia.

Die Sicherheits-Kapillare

Daß ein Leck in der Wasserstoffleitung unangenehme Folgen haben kann, ist eine unbestrittene Weisheit. Wenn man jedoch zwischen dem Wandanschluß und dem GC-Eingang für Wasserstoff eine Kapillare (ein gequetschtes Metallrohr) einbaut, die auf den maximalen Gasverbrauch eingestellt ist, hat man ein zuverlässiges, physikalisches Sicherheitselement. denn dann können beispielsweise bei 6 bar Versorgungs-

druck nie mehr als die notwendigen 300 ml/min über die Kapillare ausströmen. Wirkt möglicherweise besser als elektronische Wächter.

Restlecks verhindern

Was ein großer Konzern jahrelang als Problemlösung angewandt hat und was sich auch bei uns im Institut seit fast 2 Jahrzehnten bewährt hat, kann nicht generell falsch sein. Statt Verschraubungen, beispielsweise für Manometer, so gewaltsam festzuziehen, daß die Gewinde beschädigt werden, ist es besser, die vorgesehenen Aludichtungen einzulegen und das dann noch immer vorhandene Restleck dadurch zu beseitigen, daß man das Gewinde dünn mit Epoxy-Klebstoff bestreicht. Das macht auch Restlecks zunichte. Die Verbindung läßt sich nach dem Erwärmen mit einem Heißluft-Fön wieder lösen und der Kleber geht auch nicht aus. Ist daher auch im Gasweg für das GC-Trägergas gut einzusetzen, ohne eine Verunreinigung befürchten zu müssen.

Ventile mit O-Ringen aus Edelstahl

Ein im Institut vor Jahren entwickelter Ventiltyp wird dauerhaft bei ca. 350 °C zur Katalysator-Forschung eingesetzt. Auf der einen Seite sind 5 bar Wasserstoff, auf der anderen Seite ist Hochvakuum angelegt. Die Besonderheit dieses Ventils sind die verwendeten O-Ringe aus beschichtetem Edelstahl, die Metallmembran-Abdichtung zur Atmosphäre, die bewegten Teile werden ohne Probenkontakt bei Raumtemperatur betrieben und das System ist leicht automatisierbar.

Bezugsquelle: Advanced (für metallische O-Ringe)

Unverzichtbares Werkzeug und Zubehör

Analytische Geräte enthalten einen beträchtlichen Anteil hochwertiger feinmechanischer Bauteile. Gelegentlich müssen diese Teile, ob nun zur Reinigung oder zum Service, zerlegt werden. Wer da nicht passendes Werkzeug verwendet, hat schnell etwas ruiniert. Es lohnt sich auch nicht, billiges Werkzeug zu kaufen – für einen ernsthaften Einsatz ist das beste Werkzeug gerade gut genug. Dazu gehört auch – was gerne vergessen wird – ein ordentlicher Schraubstock. Im folgenden führen wir die Werkzeuge an, die wir für unerlässlich halten – und wir wissen warum!

- 1) Schraubstock mit geschliffenen Backen, Feinmechanikerausführung
- 2) Schmirgelleinen und Läppfolie

- 3) Messing- und Stahldrahtbürsten
- 4) Feilensatz mit feinem Hieb (Schlüsselfeilen)
- 5) metrische Gabelschlüssel (von 4 bis 32 mm Schlüsselweite)
- 6) zöllige Gabelschlüssel (von $\frac{1}{4}$ bis $\frac{7}{8}$ Zoll Schlüsselweite)
- 7) großer und kleiner Rollgabelschlüssel
- 8) metrische Inbusschlüssel (von 1,5 bis 10 mm Schlüsselweite)
- 9) zöllige Inbusschlüssel (von 1,27 bis 11,11 mm Schlüsselweite)
- 10) Kombizange
- 11) Justierzange mit glatten Backen
- 12) Schlitzschraubendreher-Satz
- 13) Kreuzschlitzschraubendreher-Satz
- 14) Phasenprüfer
- 15) Multimeter
- 16) Lötkolben, Elektroniklot, Entlötpumpe oder Entlötlitze
- 17) Pinzetten
- 18) Ultraschallbad
- 19) Bohrmaschine mit Ständer und Bohrersatz
- 20) Gewindebohrer und Gewindeschneider
- 21) Rohrab Schneider und Entgrater
- 22) Rohrhaltevorrichtung (siehe weiter unten)
- 23) Reibahlen (von 0,075 bis 5 mm)
- 24) Lupe mit 8facher Vergrößerung
- 25) Metallsäge mit feinem Sägeblatt
- 26) Graphitdichtungsformen und Graphitpapier
- 27) PTFE-Band
- 28) Meßschieber (Schieblehre)

- 29) Aderendhülsenzange und Hülsensatz
- 30) Taschenlampe mit Lichtleitfaser-Aufsatz
- 31) Kaltlichtquelle und Mikroskop
- 32) Siliziumcarbid-Schleifstein, feinste Körnung

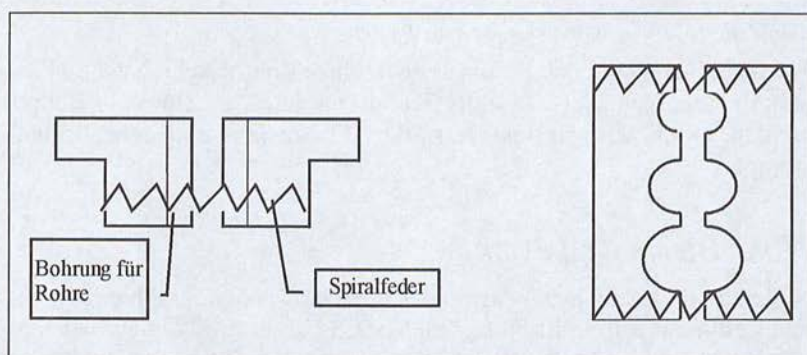


Abbildung 151: Rohrhaltevorrichtung für Schraubstock. Zur Übertragung großer Kräfte, ohne die Oberfläche zu beschädigen. Wird leider nirgends angeboten und wurde daher selbst gebaut.

Bezugsquelle: Hommel, ausgenommen Rohrhaltevorrichtung.

Platine ohne Lötunkte

Ein Vorteil, den die Autoren im Institutsbetrieb haben, ist die ungehemmte Änderung bestehender Systeme zu gewünschten neuen Eigenschaften. So ändern wir Platinen, indem wir Leiterbahnen unterbrechen und neue Bauteile einsetzen. Für diese Bauteile sind aber keine Lötunkte auf den bestehenden Platinen, so daß sie nicht verlötet werden können. Wenn es der freie Platz auf der Platine zuläßt, bauen wir uns die Lötunkte einfach dazu. Ein passendes Stück gekaufter Rasterplatine wird auf die Lötseite der bestehenden Platine gelegt und diese zusammen mit dem Platinenbohrer durchbohrt. 2 oder 3 Lötnägel werden durch diese Löcher gesteckt und auf der Rasterplatine verlötet. Dies ergibt eine gute Basis für die neuen Bauteile. An den richtigen Rasterpunkten werden die Bohrungen für die neuen Bauteile angebracht und die Bauteile von der bestehenden Platine her eingesetzt und auf der Rasterplatine verlötet.

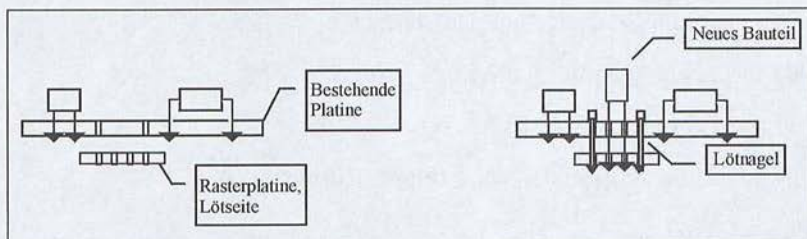


Abbildung 152: Neue Lötunkte für neue Bauteile.

Für diese Arbeiten benötigt man neben einer Bohrmaschine auch Hartmetallbohrer von 0,8, 1,0 und 1,3 mm Durchmesser. Normale Bohrer werden durch das glasfaserverstärkte Platinenmaterial sehr schnell stumpf.

Motorisierte Nadelventile

Nadelventile kennt jeder Anwender der Gaschromatographie. Mit ihnen stellt man den Splitfluß und andere Gasflüsse ein. Weniger bekannt ist es, daß es auch Stellantriebe für Nadelventile gibt. Sie bestehen aus einem Gleichstrommotor, einem Regelpotentiometer für die Positionsrückmeldung und einem Elektronikteil zur Steuerung des Antriebs. Alle Teile sind in einem Gehäuse untergebracht.

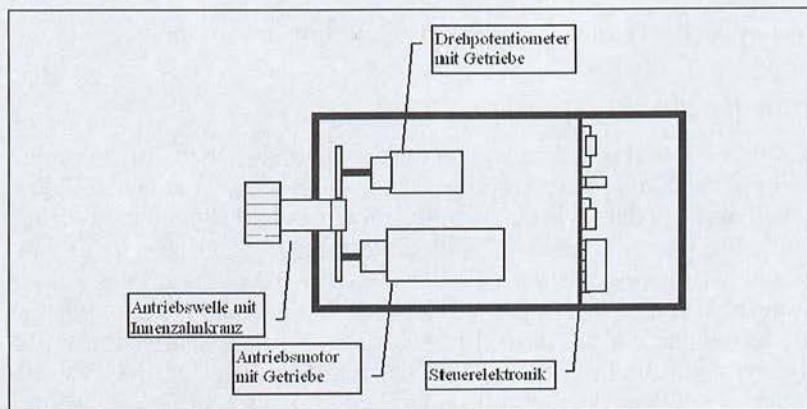


Abbildung 153: Stellantrieb für Nadelventile.

Diese Antriebe haben, je nach Ausführung, eine Positioniergenauigkeit von 1 oder 0,5 % des Stellwegs. Je nach den Anforderungen können die verschiedensten Nadelventile oder Auf/Zu-Ventile über den Innen-

zahnkranz angeschlossen werden. Der unterschiedliche Kraftbedarf für O-Ring-gedichtete Ventile oder für Graphitpackungen als Dichtmaterial für die Spindel kann durch verschiedene Motorstärken angepaßt werden.

Der besondere Vorteil dieser angetriebenen Ventile gegenüber einer elektronischen Flußregelung liegt darin, daß die Nadelventile bei einer weit höheren Temperatur – je nach Ventiltyp bis 200 °C – eingesetzt werden können. Bei uns sind spezielle Ausführungen sogar bis 400 °C im Einsatz. Elektronische Regler sind im allgemeinen nur bis 40 °C einsetzbar. Wichtig ist dies zum Beispiel in beheizten Probengasleitungen. Über eine starre oder biegsame Welle kann der Antrieb weit entfernt von dem beheizten Ventil angebracht werden, das Ventil bleibt fein regulierbar. Mit Nadelventilen können außerdem auch heiße oder kalte Flüssigkeiten dosiert werden. Sie besitzen über ihren Stellbereich einen größeren Öffnungsquerschnitt, so können auch größere Ströme geregelt werden. Auch gegen korrosive Substanzen sind sie beständiger, so kann beispielsweise Ammoniaklösung dosiert werden. Elektronische Regler schließen üblicherweise bei Stromausfall, Nadelventile bleiben in ihrer aktuellen Stellung. Dies kann unter Sicherheitsaspekten wichtig sein und je nach Problem eine der beiden Bauarten bevorzugen.

Bezugsquelle: Grotec

Gase detektieren – ohne GC!

Auch wenn dieses Buch für Anwender der Gaschromatographie geschrieben wurde, sollen auch andere Möglichkeiten erwähnt werden. Vor allem, wenn die Detektion von Gasen oder Dämpfen im Routinebetrieb durch andere Methoden schneller und problemloser möglich ist. Dies betrifft vor allem die Erfassung höherer Konzentrationen von einzelnen Komponenten im Arbeitsschutz und in der Brandsicherheit. Da wir hier nicht ins Einzelne gehen wollen, empfehlen wir den „Leitfaden für die industrielle Gasedetektion“ der Firma Zellweger analytics. Hier werden nicht nur die verschiedenen Sensoren und Verfahren beschrieben, sondern auch alle relevanten sicherheitstechnischen Kennzahlen aufgeführt. Das Buch kostet zur Zeit DM 25,- ein Nachfolgeexemplar, das auch die neuen europäischen Richtlinien berücksichtigt, ist in Vorbereitung.

Bezugsquelle: Zellweger analytics

Kapitel 15 – Begriffe nach IUPAC, Umrechnungsfaktoren

Chromatographische Begriffe (englisch-deutsch)

IUPAC-Begriff	deutscher Ausdruck
Active solid	Sorbens
Adsorption chromatography	Adsorptionschromatographie
Affinity chromatography	Affinitätschromatographie
Ambient pressure	Umgebungsdruck
Ambient temperature	Umgebungstemperatur
Bed	Bett, chromatographisches
Calibration factor -relative	Kalibrierfaktor, relativer
Carrier gas	Trägergas
Chamber	Trennkammer
Chamber, sandwich	Sandwichkammer
Chamber saturation	Kammersättigung
Chromatogram	Chromatogramm
Chromatograph	Chromatograph
Chromatography	Chromatographie
Chromatography, isothermal	Chromatographie, isotherme
Chromatography	Chromatographie, isotherme

Programmed temperature	temperaturprogrammierte
Column	Trennsäule
Column chromatography	Säulenchromatographie
Column cross, sectional area	Säulenquerschnitt
Column diameter	Säulendurchmesser
Column length	Säulenlänge
Column oven	Säulenofen
Column, packed	Säule, gepackte
Column radius	Säulenradius
Column temperature	Säulentemperatur
Column, void volume	Leersäulenvolumen
Column volume	Säulenvolumen
Compression correction factor	Kompressionskorrekturfaktor
Densitometer	Densitometer
Detector	Detektor
Detector concentration sensitive	Detektor, konzentrationsempfindlicher
Detector, differential	Detektor, differentieller
Detector, integral	Detektor, integraler
Detector, mass flow sensitive	Detektor, massenstromempfindlicher
Detector, selective	Detektor, selektiver
Detector sensitivity	Detektorempfindlichkeit
Detector signal	Detektorsignal
Detector, specific	Detektor, spezifischer
Detector temperature	Detektortemperatur
Detector, universal	Detektor, universeller
Development	Entwicklung

Diffusion coefficient	Diffusionskoeffizient
Diffusion velocity	Diffusionsgeschwindigkeit
Displacement chromatography	Verdrängungschromatographie
Distribution constant	Verteilungskonstante
Drift	Drift
Dynamic range of detector	Detektorbereich, dynamischer
Effective plate height	Bodenhöhe, effektive
Effective plate number	Bodenzahl, effektive
Eluent	Eluent, Fließmittel
Elution	Elution
Elution chromatography	Elutionschromatographie
Exclusion chromatography	Ausschlußchromatographie
Extracolumn volume	Extrasäulenvolumen
Film thickness	Filmdicke
Final isothermal period	Endperiode, isotherme
Flow rate	Volumenstrom
Flow rate, corrected	Volumenstrom, korrigierter
Flow resistance parameter	Strömungswiderstand
Fraction collector	Fraktionssammler
Frontal chromatography	Frontanalyse
Fronting	Fronting
Gas chromatography	Gaschromatographie
Gas sampling valve	Gasprobeneinlaßteil
Gas volume	Gasvolumen
Gas liquid chromatography	Gas-Flüssig-Chromatographie
Gaussian peak	Gaußkurve
Gradient elution	Gradientelution

Hold-up time	Durchflußzeit
Hold-up volume	Durchflußvolumen
Hold-up volume, corrected	Durchflußvolumen, korrigiertes
Initial temperature	Anfangstemperatur
Injection, splitless	Injektion, splitlose
Injector, direct	Direktinjektor
Injector, loop	Schleifeninjektor
Inlet pressure	Eingangsdruck
Interparticle porosity	Zwischenkornporosität
Interparticle volume	Zwischenkornvolumen
Ion exchange chromatography	Ionenaustauschchromatographie
Isocratic analysis	Analyse, isokratische
Isocratic chromatography	Bedingungen, isokratische
Isothermal chromatography	Bedingungen, isotherme
Kovats retention index	Kovats Retentionsindex
Linear range of detector	Detektorbereich, linearer
Liquid chromatography	Flüssigchromatographie
Liquid-solid chromatography	Flüssig-Fest-Chromatographie
Liquid phase, volume	Flüssigphasenvolumen
Liquid-liquid chromatography	Flüssig-Flüssig-Chromatographie
Mass flow	Massenstrom
Minimum detectability	Nachweisgrenze
Net retention time	Nettoretentionszeit
Net retention volume	Nettoretentionsvolumen
Noise	Rauschen
Normal phase chromatography	Normalphasenchromatographie
On column injector	On-Column-Injektor

Open tubular column	Kapillarsäule, offene
Outlet pressure	Ausgangsdruck
Outlet velocity, linear	Auslaßgeschwindigkeit, lineare
Packed capillary column	Kapillarsäulen, gepackte
Packing	Säulenpackung, Packungsmaterial
Paper chromatography	Papierchromatographie
Particle diameter, mean	Teilchendurchmesser, mittlerer
Partition chromatography	Verteilungschromatographie
Partition coefficient	Verteilungskonstante
Peak area	Peakfläche
Peak elution time	Peakelutionszeit
Peak elution volume	Peakelutionsvolumen
Peak height	Peakhöhe
Peak maximum	Peakmaximum
Peak resolution	Peakauflösung
Peak symmetry	Peaksymmetrie
Permeability, specific	Permeabilität, spezifische
Phase, immobilized	Phase, gebundene
Phase mobile	Phase, mobile
Phase ratio	Phasenverhältnis
Phase, stationary	Phase, stationäre
Planar chromatography	Planarchromatographie
Plate height	Bodenhöhe
Plate number	Bodenzahl
Pore radius	Porenradius, mittlerer
Pore volume	Porenvolumen
Porosity, pore	Porenporosität

Porosity, total	Porosität, totale
Porous layer open tubular column	Schichtkapillarsäule
Pressure	Druck
Pressure Drop	Druckabfall
Pressure -relative	Druck, relativer
Pumps	Pumpen
Pyrolysis gas chromatography	Pyrolyse-Gaschromatographie
Reaction chromatography	Reaktionschromatographie
Reduced plate height	Bodenhöhe, reduzierte
Relative response factor	Anzeigefaktor, relativer
Relative retention	Retention, relative
Resolution	Auflösung
Response factor	Anzeigefaktor
Retardation factor	Rückhaltefaktor
Retention factor	Retentionsfaktor
Retention index	Retentionsindex, Kovatsindex
Retention parameter	Retentionsparameter
Retention temperature	Retentionstemperatur
Retention time, corrected	Retentionszeit, korrigierte
Retention time, reduced	Retentionszeit, reduzierte
Retention time, total	Gesamtretentionszeit
Retention volume, corrected	Retentionsvolumen, korrigiertes
Retention volume, reduced	Retentionsvolumen, reduziertes
Retention volume, specific	Retentionsvolumen, spezifisches
Retention volume, total	Gesamtretentionsvolumen
Reversed phase chromatography	Umkehrphasenchromatographie
Sample	Probe

Sample injector	Probenaufgabe, Einlaß
Sampling valve	Probeschleife
Selectivity	Selektivität
Sensitivity of detector, relative	Anzeigeempfindlichkeit, relative
Separation efficiency	Trennvermögen
Separation factor	Trennfaktor
Separation number	Trennzahl
Split injection	Split-Probenaufgabe
Standard, external	Standard, externer
Standard, internal	Standard, interner
Stationary liquid (phase)	Trennflüssigkeit
Stationary phase	Stationäre Phase
Stationary phase, weight	Gewicht der stationären Phase
Stationary phase, volume	Volumen der stationären Phase
Stationary phase, mass	Masse der stationären Phase
Supercritical fluid chromatography	Fluidchromatographie, überkritische
Support	Träger
Tailing	Tailing
Temperatur program rate	Aufheizrate
Temperature, final	Endtemperatur
Temperature programming	Temperaturprogrammierung
Thin-layer chromatography	Dünnschichtchromatographie
Total retention time, relative	Gesamtretentionszeit, relative
Unretained compound	Inertsubstanz
Velocity, linear, average	Lineargeschwindigkeit, mittlere
Velocity, reduced	Lineargeschwindigkeit, reduzierte
Viscosity of mobile phase	Viskosität der mobilen Phase

Visualization chamber	Betrachtungsgerät
Wall coated open tubular column	Filmkapillarsäule
Zone	Zone

Entnommen aus „Deutsche chromatographische Grundbegriffe zur IUPAC-Nomenklatur“. Mit freundlicher Genehmigung von Dr. Lutz Rohrschneider, Münster.

Das ewige Hin und Her (Umrechnungsfaktoren)

Bei der Standardisierung von Einheiten ist noch keine endgültige Einigung zustande gekommen. Deshalb bleibt das Problem der Umrechnung physikalischer Einheiten auch künftigen Generationen zum Ärger erhalten. Um wenigstens den Lesern dieses Buches das Umrechnen zu erleichtern, kommen an dieser Stelle einige Umrechnungstabellen für die im Laboralltag häufigsten Einheiten.

Tabelle 9: Druckeinheiten.

Ursprüngliche Einheit	Umrechnungsfaktor	Neue Einheit
bar	14,50	psi
bar	100	kPa
bar	1019,73	cm Wassersäule
bar	0,987	Atmosphären
bar	750	mm Hg (Torr)
bar	1000	mbar

Ursprüngliche Einheit	Umrechnungsfaktor	Neue Einheit
Torr (mm Hg)	0,019337	psi
Torr (mm Hg)	1,3332	mbar
Torr (mm Hg)	1,3595	cm Wassersäule

Ursprüngliche Einheit	Umrechnungsfaktor	Neue Einheit
kPa	0,14504	psi
kPa	10,197	cm Wassersäule
kPa	7,5	Torr (mm Hg)
kPa	10	mbar

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 9: Druckeinheiten (Fortsetzung).

Ursprüngliche Einheit	Umrechnungsfaktor	Neue Einheit
psi	6,8947	kPa
psi	68,947	mbar
psi	70,308	cm Wassersäule
psi	51,715	Torr (mm Hg)

Tabelle 10: Flußrate.

Ursprüngliche Einheit	Faktor	Neue Einheit
cc/min	1	ml/min
cfm (ft ³ /min)	28,31	l/min
cfm (ft ³ /min)	1,699	m ³ /h
cfh (ft ³ /h)	472	ml/min
cfh (ft ³ /h)	0,125	GPM
GPH	63,1	ml/min
GPH	0,134	cfh
GPM	0,227	m ³ /h
GPM	3,785	l/min
oz/min	29,57	ml/min

Tabelle 11: Wichtige metrische Vorzeichen.

Vorzeichen	Abkürzung	Faktor
tera	T	10 ¹²
giga	G	10 ⁹
mega	M	10 ⁶
kilo	k	10 ³

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 11: Wichtige metrische Vorzeichen (Fortsetzung).

Vorzeichen	Abkürzung	Faktor
deci	d	10^{-1}
centi	c	10^{-2}
milli	m	10^{-3}
micro	μ	10^{-6}
nano	n	10^{-9}
pico	p	10^{-12}
femto	f	10^{-15}

Tabelle 12: Korngrößen.

Korngrößen werden meistens als Siebfractionen in mesh angegeben. Dabei bedeutet eine Korngröße von 80–100 mesh, daß die Körner durch das Sieb mit 80 mesh durchfallen und auf dem Sieb mit 100 mesh liegengeblieben sind. Die Körner haben somit einen Durchmesser zwischen 0,149 mm und 0,177 mm. Ein Problem bleibt jedoch: Es gibt mehrere leicht unterschiedliche Skalen mit der Einheit mesh, und die Hersteller von Partikelmaterialien geben oft nicht an, nach welcher Skala sie messen. Grundsätzlich gilt aber: 100 mesh bedeutet 100 Siebmaschen pro Zoll, 80 mesh also 80 Maschen pro Zoll.

Sieböffnung [mm]	USA Standard ASTM E 11-61	Mesh Number Tyler [mesh/in]	British Standard [mesh/in]
0,037	400	400	–
0,044	325	325	–
0,045	–	–	350
0,053	270	270	300
0,063	230	250	240
0,074	200	200	–
0,075	–	–	200

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 12: Korngrößen (Fortsetzung).

Sieböffnung [mm]	USA Standard ASTM E 11-61	Mesh Number Tyler [mesh/in]	British Standard [mesh/in]
0,088	170	170	—
0,090	—	—	170
0,105	140	150	150
0,125	120	115	120
0,149	100	100	—
0,150	—	—	100
0,177	80	80	—
0,180	—	—	85
0,210	70	65	72
0,250	60	60	60
0,297	50	48	—
0,300	—	—	52
0,354	45	42	—
0,355	—	—	44
0,420	40	35	35
0,500	35	32	30
0,595	30	28	—
0,600	—	—	25
0,707	25	24	—
0,710	—	—	22
0,841	20	20	—
1,000	18	16	16
1,190	16	14	—

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 12: Korngrößen (Fortsetzung).

Sieböffnung [mm]	USA Standard ASTM E 11-61	Mesh Number Tyler [mesh/in]	British Standard [mesh/in]
1,200	—	—	14
1,410	14	12	—
1,680	12	10	10
2,000	10	9	8

Tabelle 13: Drahtstärken (Gauge).

Im Labor sind die Gauge-Maße vor allem für Spritzenkanülen von Bedeutung. Aber auch Drähte werden oft in diesem Maß angegeben.

AWG (Gauge)	Durchmesser (Inch)	Durchmesser (mm)
6	0,1620	4,115
8	0,1285	3,264
10	0,1019	2,588
12	0,0808	2,053
14	0,0641	1,628
16	0,0508	1,291
18	0,0403	1,024
20	0,0338	0,8118
22	0,0253	0,6438
24	0,0207	0,5106
26	0,0159	0,4049
28	0,0126	0,3211
30	0,0100	0,2546
32	0,0080	0,2019

Fortsetzung siehe nächste Seite

Tabelle 13: Drahtstärken (Gauge) (Fortsetzung).

AWG (Gauge)	Durchmesser (Inch)	Durchmesser (mm)
34	0,0063	0,1520
36	0,0050	0,1270
38	0,00397	0,1007
40	0,00314	0,07987

Tabelle 14: Kanülenabmessungen und Innenvolumen

Amerikanische Hersteller geben die Abmessungen der Kanülen gerne in Gauge an. Da das Innenvolumen der Nadel zum Innenvolumen der Spritze addiert werden muß, ist es wichtig dieses Innenvolumen zu kennen. Es wäre nämlich unmöglich, 10 µl aus einer Kanüle mit einem Innenvolumen von 200 µl zu dosieren. Deshalb führt die folgende Tabelle die Maße und Innenvolumina der gebräuchlichen Kanülenstärken auf.

Kanülenmaß Gauge	Außen- durchmesser [mm]	Innen- durchmesser [mm]	Nadelvolumen [µl/cm]
34	0,16	0,06	0,03
30	0,31	0,16	0,20
26 S	0,47	0,13	0,13
26	0,46	0,26	0,53
22 S	0,72	0,15	0,07
22	0,72	0,41	1,32
20	0,91	0,60	2,83
15	1,83	1,37	14,74
10	3,40	2,69	56,83

Bezugsquellen: Hamilton, SWS Edelstahl, ILS

Kapitel 16 – GC für Ausbildung und Schule

Gaschromatographen für Ausbildung und Schule

Handelsübliche Laborgaschromatographen für Lehrzwecke einzusetzen, bringt meist nicht den gewünschten Erfolg. Denn die Laborgaschromatographen heutiger Zeit sind eher als Black-Box ausgelegt, was das Verständnis der Materie nicht erleichtert. Den gaschromatographischen Effekt, das heißt die Trennung, kann man viel einprägsamer mit einer einfachen Vorrichtung demonstrieren. Dazu genügt ein mit Kieselgel als stationäre Phase gefülltes Glasrohr, Wasserstoff als Trägergas und ein Gemisch aus Ethylchlorid, Pentan, Ethyljodid und Toluol als Probe. Die Flamme am Ende des Rohrs färbt sich mit Hilfe einer kleinen Kupferspirale grün, helleuchtend, grün und wieder helleuchtend. Der Demonstrationsgaschromatograph aus dem Handel für Schulzube-
hör kostet zur Zeit etwa 150 DM.

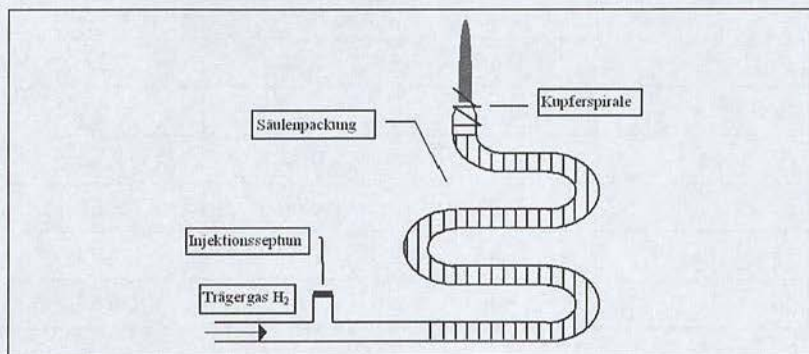


Abbildung 154: Demonstrationsgaschromatograph.

Bezugsquelle: Kind

Sollte der praktische Unterricht vertieft werden oder der Gaschromatograph im Rahmen eines Projekts benötigt werden, muß trotzdem kein teures und aufwendig zu betreibendes Laborgerät angeschafft werden. Mit Hilfe von thermostatisierbaren Glassäulen oder mit speziell für anspruchsvolle Schulprojekte entwickelten Schul-Gaschromatographen können schon eine ganze Reihe Untersuchungen vorgenommen werden.

Ein Beispiel ist der Demonstrationsgaschromatograph vom Institut für Didaktik in der Chemie der Universität Wuppertal. Dieses einfache Modell kann mit gereinigter Umgebungsluft oder Inertgas aus der Flasche betrieben werden und eignet sich gut für Unterrichtszwecke. An diesem Institut kann auch anderes Schulungsmaterial für die Chemie bezogen werden.

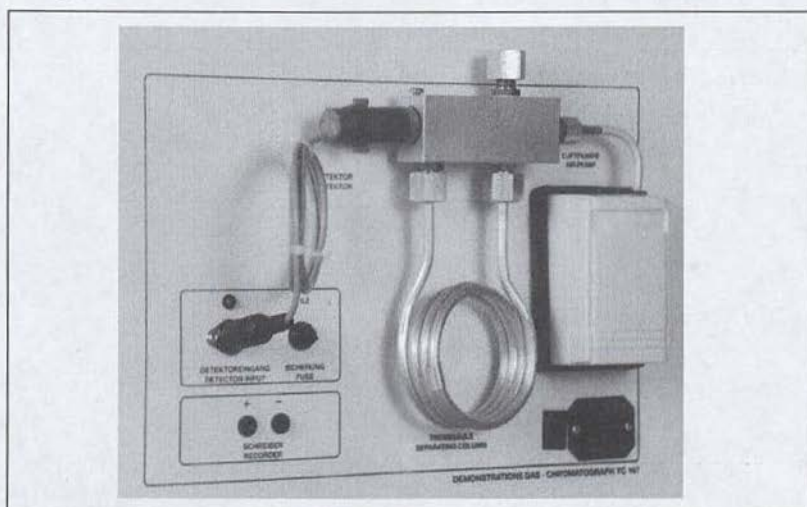


Abbildung 155: Demonstrationsgaschromatograph TC 167 des Instituts für Didaktik in der Chemie, Universität Wuppertal (Dr. Engler).

Bezugsquelle: Elektroautomation, Dr. Engler, Kind, Phywe, MBM

Der Eigenbau-FID

Obwohl sich preiswerte FIDs für einfache Meßzwecke auch kaufen lassen, ein Demonstrations-FID ist leicht selbst gebaut. Wir liefern eine Beschreibung in Anlehnung an das Buch „Gaschromatographie“ (1983) von A. Wollrab, dort finden sich auch weitere Bauvorschläge.

Benötigtes Baumaterial sind ein Kork- oder Gummistopfen, 2 kräftige Platindrähte, ein Glastrichter, ein Transistorverstärker und eine 9-V-Spannungsquelle (9-V-Blockbatterie).

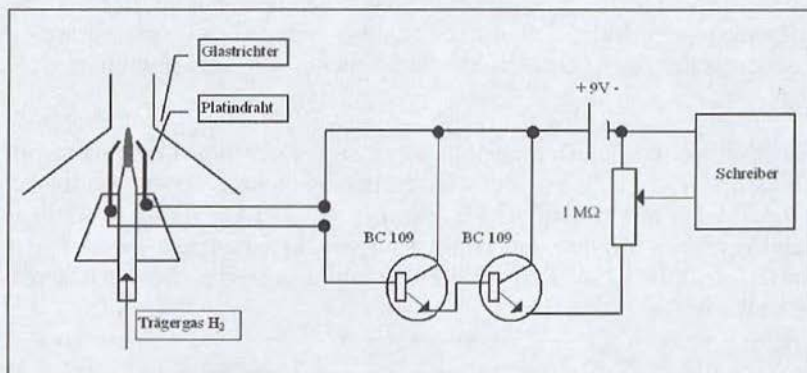


Abbildung 156: Eigenbau-FID nach A. Wollrab.

Kapitel 17 – Adressen – auch im Internet

*Adressen von GC-Anbietern finden Sie auf den
folgenden Seiten*

Nr.	Firmenname	Adresse	Telefon	Fax
1	Advanced Chemistry	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
2	Advanced Products	50667 Köln	02451/67084	67192
3	AGA Gas	22529 Hamburg	040/421050	42105341
4	Air Liquide	40235 Düsseldorf	0211/69990	6999-222
5	AIR Products	45523 Hattingen/R	02324/689471	689438
6	Airmotec	45138 Essen	0201/280280	2802899
7	Albert Transfertechnik	97990 Elpersheim	07943/282	8118
8	Alltech	82008 Unterhaching	089/6152300	61523019
9	Amchro Chromatographie	65843 Sulzbach	06196/26088	62301
10	AnaConDa	22043 Hamburg	040/6530472	6532566
11	Analyt	79379 Müllheim	07631/5545	14740
12	Analytic Jena	07745 Jena	03641/2010	201160
13	Angetec	12587 Berlin	030/6452925	6452947
14	ASF Thomas	82168 Puchheim	089/809000	809368
15	Axel Semrau	45549 Sprockhövel	02339/6037	6030
16	AZ Analytik + Zubehör	63201 Langen	06103/921038	928371
17	B.E.S.T.	63477 Maintal	06181/43320	433239
18	Brüel & Kjær	63225 Langen	06103/9085	908989
19	Brüker-Franzen Analytik	28331 Bremen	0421/2205-0	2205-100
20	Buck Scientific	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
21	Bureau Hahn	40723 Hilden	02103/241039	22256
22	ChromAn	04454 Holzhausen	034297/45204	45206
23	ChroMaSoft GmbH	67167 Erpolzheim	06353/989255	989257
24	Chrompack	60437 Frankfurt	069/5000190	50001950
25	Chromtech	65510 Idstein	06126/1686	1686
26	cmc Instruments	65760 Eschborn	06173/320078	65050
27	Compur Monitors	81539 München	089/620380	62038295
28	Conrad Electronic	92240 Hirschau	0180/5312111	5312110
29	CS Chromatographie Service	52374 Langerwehe	02423/2001	2004

Nr.	Angebot	Internet-Adresse
1	GC-Software, Simulation	acd labs.co.uk
2	O-Ringe aus Metall	advpro.com
3	Gase für die Analytik	aga.se
4	Reinstgase + Zubehör	airliquide.com
5	Spezialgase, Druckminderer, Gasgeneratoren	
6	GC für Luftanalysen, tragbare GC, Vertrieb Gow-Mac	chromatosud.com
7	Einbrennmarkierungen für Glasgeräte	
8	Säulen, Zubehör	alltechweb.com
9	Zubehör	
10	Geräte-Umbau und Applikationen	
11	Geräte, Zubehör	
12	Automatische Probengeber	analytik-jena.de
13	GC	
14	Membranlose Kompressoren	asf-thomas.de
15	GC, Zubehör, Detektoren, Pyrolyse	asonline.de
16	Säulen, Zubehör, Trennsäulenverschraubungen	
17	Rohrverbinder, Ventile	swagelok.com
18	Photoakustischer Gasdetektor	
19	FT-IR-Detektoren	
20	tragbare GC, Zubehör	bucksci.com
21	GC, Detektoren	
22	Geräte-Umbau und Applikationen	
23	GC-Optimierungssoftware, LIMS, PC-Service	chromasoft.de
24	GC, Säulen aus eigener Produktion	chrompack.com
25	Autosampler, Entwicklung, GC	bearinst.com
26	Gasgeneratoren für Luft, Stickstoff, Wasserstoff	cmc-instruments.de
27	Lecktester, Gaswarngeräte	drmaier.com
28	Elektronische Komponenten, Werkzeug	conrad.de
29	Säulen, Zubehör, Edelstahlrohr, Verschraubungen	cs-chromatographie.de

Nr.	Firmenname	Adresse	Telefon	Fax
30	DANI Deutschland	55252 Mainz-Kastel	06134/69020	69031
31	Daunert	70569 Stuttgart	0711/679783	6797850
32	Dr. Brockhaus Meßtechnik	58507 Lüdenscheid	02351/36440	364444
33	Dr. Engler	42097 Wuppertal	0202/4392506	4392508
34	Dr. Kober	06237 Leuna	03461/813021	
35	Druva	69214 Eppelheim	06221/79210	792132
36	Elektro-Automatik	41747 Viersen	02162/37850	16230
37	ECH Elektrochemie	06120 Halle/S	0345/5583711	5583710
38	ESWE Analys. Gera	07552 Gera	0365/4200056	4200057
39	Finnigan MAT	28197 Bremen	0421/5493-0	5493-396
40	Fischer Verfahrenstechnik	53340 Meckenheim	02225/4044	4047
41	Fricke Computertechnik	23566 Lübeck	0451/601027	605235
42	gaskatel	34123 Kassel	0561/59190	59191
43	Gehrckens	25421 Pinneberg	04101/50020	25081
44	Gerstel GmbH	45406 Mülheim	0208/76503-0	7650333
45	GH Wuppertal, Hr. Fahrney	42349 Wuppertal	0202/439-2599	439-2505
46	Gow-Mac (siehe Airmotec)	45138 Essen	0201/280280	2802899
47	Grotec	58509 Lüdenscheid	02351/918645	918646
48	GSG Meß- und Analysengeräte	76227 Karlsruhe	0721/402033	402377
49	Hamilton	64220 Darmstadt	06151/85085	891733
50	Headline Filters	67346 Speyer	06232/24021	24025
51	Hedinger Chemikalienhandel	70237 Stuttgart	0711/402050	4020535
52	Helantec	76646 Bruchsal	07251/85731	85739
53	Hewlett-Packard	76337 Waldbronn	07243/602-0	602-212
54	HNU Systems	82216 Maisach	08141/30011	30014
55	Hoke	60314 Frankfurt/M	069/4050090	40500940
56	Hommel	68519 Viernheim	06204/7390	739222
57	Horst Laborgeräte	64653 Lorsch	06251/96260	962696
58	HS Stegmeier	78567 Fridingen	07463/8081	8787

Nr.	Angebot	Internet-Adresse
30	GC, Software, Headspace, Online-Probeaufgabe	
31	Reparatur von Druckminderern aller Art	
32	Stellantriebe für Nupro Nadelventile	
33	Entwicklung von Schul-GC	uni-wuppertal.de/FB9/didachem
34	Elektrochemische Prüfgasgeneratoren	
35	Reinstgase, Gasversorgungen, Druckminderer	druva.de
36	Schulungs-GC	
37	Mobile GC	halle.de
38	GC, Datensysteme, mobile GC, AOX	home.t-online.de/home/ESWE.Gera
39	GC, GC/MS, MS	finnigan.com
40	Pyrolyse	
41	Umschalter für Monitore und PC	
42	Sauerstoffentwicklungszelle	gaskatel@aol.com
43	Dichtringe in enormer Auswahl	
44	Verbinder, Injektoren, MDGC, Umbauten von GC	gerstel.com
45	Schulungs-GC	
46	GC, Detektoren, Flußmeßgeräte	gowmac.com
47	Stellantriebe für Ventile aller Art	
48	GC, elektronische Nase	
49	Mikroliterspritzen	hamiltoncomp.com
50	Filter, Gasgeneratoren, Adsorbentien, Katalysatoren	
51	GC für Schulen, Integratoren	
52	Gasmisch- und Gasverdünnungssysteme	
53	GC, GC/MS, Zubehör	hewlett-packard.de/analytik
54	GC, PID	hnu.com
55	Rohrverbinder, Ventile	hoke.com
56	Rohrhalterung, Werkzeug	
57	Elektrisch beheizte Leitungen, Temperaturregler	horst.de
58	Heizpatronen, Düsenheizpatronen	

Nr.	Firmenname	Adresse	Telefon	Fax
59	ICD	50226 Frechen	02234/9663415	9663490
60	ICT-ASS-Chem	61352 Bad Homburg	06172/40630	406379
61	ILS	98714 Stützerbach	036784/50206	50207
62	Ing. Büro Wagner	63067 Offenbach	069/8297760	82977610
63	Inscan	S-17562 Järfälla	0046/8/361035	361036
64	ISRA Robot System	64297 Darmstadt	06151/9480	948140
65	J & J Analytik	47445 Moers	02841/101241	101243
66	J+W Scientific	50858 Köln	02234/506207	506209
67	J.U.M. Eng.	85757 Karlsfeld	08131/50416	98894
68	JMBS Developements	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
69	joint analytical systems	47445 Moers	02841/98710	9871133
70	Juchheim GmbH	36035 Fulda	0661/60030	6003500
71	Kager	63128 Dietzenbach	06074/40093-0	40093-99
72	Kind	96125 Lichtenfels	09571/2528	3486
73	Knipper	66121 Saarbrücken	0681/665090	6650999
74	Kupfer Chromatographie	64319 Eschollbrücken	06157/7858	7858
75	L & C Dr. Keßelmann	14532 Stahnsdorf	03329/612070	612070
76	LAB Control	50858 Köln	02234/55046	22311
77	Laborgerätebörse	72393 Burladingen	07475/95140	951444
78	LC Resources	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
79	Leybold Didaktik GmbH	50354 Hürth	02233/6040	604220
80	Linde AG	82049 Höllriegelskreuth	089/74460	74461230
81	Livingston	64291 Darmstadt	06151/93440	934499
82	LS Labor-Service	64291 Darmstadt	06151/371033	377586
83	M Plus	28259 Bremen	0421/5769292	5769293
84	Macherey + Nagel	52313 Düren	02421/9690	969199
85	MasCom	28259 Bremen	0421/571031	571032
86	MBM Instruments	65719 Hofheim	06192/6000	1337
87	Merck-Hitachi	64271 Darmstadt	06151/727533	723106

Nr.	Angebot	Internet-Adresse
59	Datenverarbeitung, LIMS	icd-gmbh.de
60	Säulen, Zubehör	
61	Mikroliterspritzen	microsyringes.com
62	Fluß- und Druckregler für Gase und Flüssigkeiten	
63	UV-Detektor für GC	inscan.se
64	Laborroboter	crsrobotics.com
65	Zubehör, Spezialanfertigungen	
66	Säulen, Zubehör	jandw.com
67	FID zur Abgaskontrolle	jum.com
68	Software, Gerätetreiber	jmbis-soft.com
69	GC-Zubehör, Applikationsentwicklung	jas.de
70	Meß- und Regelgeräte, technische Bücher	
71	Preßluft-Kühler, Hochtemp.-Kleber u. Isoliermaterial	
72	Schulungs-GC, Demo-GC	
73	Graphitpapier und -Dichtungen	
74	Zubehör	
75	Geräte-Umbau und Applikationen	
76	Meßwerterfassung	
77	gebrauchte Laborgeräte	labexchange.com
78	Trainings- und Demosoftware	lcresources.com
79	Schulungs-GC	leybold-didactic.de
80	Reinstgase + Zubehör	
81	Verleih, Kalibrierung von Meßgeräten (incl. GC)	
82	Zubehör, Autosampler	
83	Ersatzteile + Reparaturen für GC-MS	
84	Säulen, Zubehör	macherey-nagel.com
85	Ersatzteile für GC-MS	home.t-online.de/home/mascom
86	Schulungs-GC, Integratoren	
87	Integratoren	merckvertrieb.de

Nr.	Firmenname	Adresse	Telefon	Fax
88	Messer Griesheim	60326 Frankfurt/M	069/759080	75908250
89	Microdrop	22880 Wedel	04103/6100	14482
90	MITU Multisensor GC	86926 Greifenberg	08192/999085	8868
91	MTC Meßtechnik	79373 Müllheim	07631/5545	14740
92	MTI Microsensor Technology	64390 Erzhausen	06150/96910	969150
93	Multisimplex	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
94	PC Comp. Service	14050 Berlin	030/3026008	3029407
95	Perkin-Elmer Deutschland	88662 Überlingen	07551/9190	919149
96	Phenomenex	63741 Aschaffenburg	06021/588300	5883011
97	Phywe Systeme	37070 Göttingen	0551/604-0	604107
98	Promochem	46469 Wesel	0281/98870	9887199
99	Quadrex	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
100	Restek	65812 Bad Soden	06169/65130	62301
101	Riegler	72574 Bad Urach	07125/1882	70280
102	RS Components	64564 Mörfelden	06105/401234	401100
103	Schambeck SFD	53604 Bad Honnef	02224/9239-0	9239-20
104	Schmidlin	73557 Mutlangen	07171/79001	73732
105	Scientific Instruments Services	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
106	Scientific Resources	Anbieter nur in USA, siehe Internet-Adresse		
107	Seekamp	28832 Achim	04202/9147-0	9147-17
108	SES	55234 Bechenheim	06736/1301	1305
109	SGE	64331 Weiterstadt	06150/2078	14768
110	Shimadzu	47269 Duisburg	0203/7687410	76625
111	Siemens	76181 Karlsruhe	0721/595-2973	5952525
112	Simatec	CH-3360 Herzogenbuchsee	06361/3404	5733
113	Sirai Deutschland	85643 Steinhöring	08094/180786	180831
114	SL Products	64354 Reinheim	06162/1872	83846
115	SONOTEC	06112 Halle	0345/133170	1331799
116	SPC Seitz Chromatographie	64331 Weiterstadt	06150/40662	14768

Nr.	Angebot	Internet-Adresse
88	Reinstgase + Zubehör	messergroup.de
89	Microdosiersysteme	
90	Elektronische Nase	
91	Luftprobenahme, NIOSH/OSHA	
92	GC für Feldmessungen	jetzt Hewlett-Packard
93	Optimierungssoftware	multisimplex.com
94	PC, Integratoren	
95	GC, Zubehör, Headspace	perkin-elmer.de
96	Säulen, Zubehör	
97	Schulungs-GC	phywe.de
98	Zubehör	promochem.com
99	Säulen, Zubehör aus eigener Produktion	quadrexcorp.com
100	Säulen, Zubehör	restekcorp.com
101	Ventile + Druckluft-Zubehör	
102	Meßgeräte, Werkzeug, Hilfsmittel aller Art	rs-components.at
103	Online-GC, Detektoren	schambeck-sfd.com
104	Gasgeneratoren, Headspace, Thermodesorption	
105	Mikrokühlfalle, Software	sisweb.com
106	Chromatographiezubehör	sciesources.com
107	GC, Kapillarverbinder, Zubehör	
108	Präparative GC	
109	Spritzen, Säulen, Zubehör, Injektoren	sge.com
110	GC, GC-MS	shimadzu.com
111	GC	ad.siemens.de/analytik
112	Wasserstoffentwicklungszellen	
113	Magnetventile, Viton-Rollmembran, Proportionalventile	sirai.de
114	Spezialfertigung, Prototypen, Graphitdichtungen	purepower.de
115	akustische Lecksuchsysteme	sonotec.de
116	Zubehör, Säulen, Detektoren, Gasgeneratoren	

Nr.	Firmenname	Adresse	Telefon	Fax
117	Supelco	82041 Deisenhofen	089/6513	1398
118	SWS Edelstahl	78576 Emmingen	07465/920304	920306
119	TechnoLAB	41352 Korschenbroich	02182/59688	59689
120	Telemeter Electronic	86609 Donauwörth	0906/706930	7069350
121	Thermo Instruments	44379 Dortmund	0231/9613160	96131620
122	Thermo Quest	63329 Egelsbach	06103/4080	408290
123	Unicam Analytische Systeme	34132 Kassel	0561/9409722	9409795
124	Unitronic	40472 Düsseldorf	0211/95110	9511111
125	Univ. Frankfurt, Hr. Haunold	60431 Frankfurt	069/798-23399	798-28548
126	Univ. Münster	48149 Münster	0251/980-2800	980-2812
127	Varian	64228 Darmstadt	06151/703-0	703-237
128	VICI, Valco Europa, Schweiz	CH-6214 Schenk	0041/925-6200	925-6201
129	Vogelsberger Quarzglasstechnik	36399 Freienstein	06666/583	608
130	Westfalia	58082 Hagen	0180/5303132	0231/355530
131	WGA	47441 Moers	02841/908030	9080318
132	Whatman	37079 Göttingen	0551/504330	5043346
133	Wicom	64646 Heppenheim	06252/910800	910805
134	WIGEBE	12587 Berlin	030/6452958	6455753
135	Wolters Analysetechnik	40472 Düsseldorf	0211/653098	653099
136	Zellweger analytics	81479 München	089/791920	7919248
137	Ziemer Chromatographie	68309 Mannheim	0621/709034	709364

Nr.	Angebot	Internet-Adresse
117	Säulen, Zubehör	supelco.sial.com
118	Edelstahlkapillaren aller Art	
119	Demo-GC, Schul-GC	technolab.fwm.net
120	Heizfolien, Peltier-Elemente	
121	sekundenschnelle GC	
122	GC (ehemals CE Instruments/Fisons/Carlo-Erba)	thermoquest.com
123	GC	
124	Gassensoren	
125	GC für schwefelorganische Verbindungen in Luft	
126	Atomemissionsdetektoren für GC	
127	GC, GC-MS	varian.com/index.html
128	Ventile, Verschraubungen, Detektoren	iscpubs.com
129	Quarzglas, Glas-Metallverbindungen	
130	Werkzeug, Metallspray	westfalia.de
131	Säulen, Zubehör	wga.de
132	Gasgeneratoren	whatman.com
133	Säulen, Zubehör	
134	GC	
135	Reduktiv-Detektoren, Pressfit-Verbinder	
136	Gasdetektoren, Literatur	
137	Säulen, Zubehör	

